

Lilian Sarango Simbaña

# Recubrimientos controlados de estructuras metalorgánicas porosas para su aplicación en sensores y membranas de nanofiltración

Director/es

Coronas Ceresuela, Joaquín  
Zornoza Encabo, Beatriz

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

RECUBRIMIENTOS CONTROLADOS DE  
ESTRUCTURAS METALORGÁNICAS POROSAS  
PARA SU APLICACIÓN  
EN SENSORES Y MEMBRANAS DE  
NANOFILTRACIÓN

Autor

Lilian Sarango Simbaña

Director/es

Coronas Ceresuela, Joaquín  
Zornoza Encabo, Beatriz

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
**Escuela de Doctorado**

2021







**Universidad**  
**Zaragoza**

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA,  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

**Recubrimientos controlados de estructuras  
metalorgánicas porosas para su aplicación en  
sensores y membranas de nanofiltración**

Memoria para optar al  
grado de Doctor por la  
Universidad de Zaragoza  
presentada por  
**Dña. Lilian Sarango**  
Enero, 2021







**Universidad**  
Zaragoza

D. Joaquín Coronas Ceresuela, Catedrático de Universidad, y Dña. Beatriz Zornoza Encabo, investigadora posdoctoral Juan de la Cierva, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN

Que la presenta memoria titulada:

**Recubrimientos controlados de estructuras  
metalorgánicas porosas para su aplicación en  
sensores y membranas de nanofiltración**

Ha sido realizada bajo su dirección por **Dña. Lilian Sarango** y autorizan su presentación.  
Y para que así conste, firman el presente certificado en Zaragoza, a Enero de 2021

Fdo.: Dr. Joaquín Coronas Ceresuela

Fdo.: Dra. Beatriz Zornoza Encabo



## ***Agradecimientos***

*Agradezco en primer lugar a mi Dios amado, quien me ha acompañado siempre y bendecido con paz y mucha fortaleza en esta etapa de mi vida.*

*A mis directores, Joaquín y Beatriz, por su confianza, su orientación, su dedicación, disponibilidad y paciencia a lo largo de este tiempo.*

*A ustedes, ¡muchas gracias por todo!*

*A la Universidad de Zaragoza y el Banco Santander por la concesión de la beca predoctoral que ha hecho viable económicamente esta tesis doctoral. También a todo el personal de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura, el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) por su ayuda diaria, especialmente del Laboratorio de Microscopías Avanzadas por su dedicación y su competencia.*

*A todos y cada uno de los integrantes del grupo CREG, por su ayuda para la realización final de la tesis; a mis compañeros de despacho y de laboratorio, por compartir mi día, día con experiencias que al final resultan ser enriquecedoras.*

*A mi familia, mis queridos padres Lucho y Maty, mi ejemplo, mis pilares, mi apoyo. A mis hermanas gracias por su ayuda.  
¡Mil gracias por todo a mi hermosa familia!*

*A mis amados hijos: Mishy y Juju, mi mayor bendición, mi fortaleza, por los que he trazado cada meta en mi vida, ¡gracias hijos míos por existir!*



*Porque todas las cosas proceden de él,  
y existen por él y para él.  
¡A él sea la gloria por siempre! Amén.*

***Romanos 11:36***





# Índice de contenido

<b>Capítulo 1. Contexto, objetivos, resumen y organización de la memoria .....</b>	<b>2</b>
1.1. Contexto .....	2
1.2. Objetivos .....	5
1.3. Resumen .....	6
1.4. Organización de la memoria .....	9
<hr/>	
<b>Capítulo 2. Introducción.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1. Materiales nanoestructurados porosos .....</b>	<b>12</b>
2.1.1. Zeolitas .....	12
2.1.2. Materiales metalorgánicos (MOF) .....	13
2.1.2.1. Propiedades de los MOF.....	16
2.1.3. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) .....	19
2.1.3.1. Estructura de los ZIF.....	19
2.1.3.2. Propiedades de los ZIF.....	21
2.1.4. Nanotubos de carbono .....	24
2.1.4.1. Estructura de los nanotubos .....	24
2.1.4.2. Propiedades de los CNT .....	25
<b>2.2. Recubrimientos controlados de MOF.....</b>	<b>25</b>
2.2.1. Selección de los materiales: síntesis de ZIF .....	26
2.2.1.1. Síntesis tradicional .....	26
2.2.1.2. Síntesis en ausencia de disolvente .....	28
2.2.1.3. Activación de los ZIF .....	28
2.2.2. Técnicas de recubrimiento controlado .....	29
2.2.3. Aplicaciones de los recubrimientos de MOF en forma de película delgada .....	35
<b>2.3. Adsorción de gases en sensores .....</b>	<b>39</b>
2.3.1. Definición de sensor .....	39
2.3.2. Clasificación y características de los sensores .....	39
2.3.4. Sensores máxicos Resonadores-Micropalanca .....	41
2.3.5. Principio de Transducción .....	42
2.3.6. Aplicaciones de los ZIF como sensores .....	43
2.3.6.1. Recubrimientos en sensores basados en QCM .....	43
<b>2.4. Procesos de separación mediante membranas.....</b>	<b>45</b>

2.4.1. Tecnología de membranas: definición y clasificación .....	45
2.4.2. Mecanismos de transporte a través de membrana .....	46
2.4.3. Preparación de membranas .....	48
2.4.4. Métodos de fabricación de membranas delgadas de MOF soportadas .....	49
<b>2.4.5. Nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN) .....</b>	<b>49</b>
2.4.5.1. Conceptos básicos de OSN .....	49
2.4.5.2. Parámetros que definen el rendimiento de una membrana de OSN .....	50
2.4.5.3. Tipos de membranas para OSN .....	51
2.4.5.3.1. Membranas asimétricas (ISA, “integrally skinned asymmetric”) .....	52
2.4.5.3.2. Membranas compuestas de película delgada (TFC, “thin film composite”) .....	53
2.4.5.3.3. Membranas nanocompuestas de película delgada (TFN, “thin film nanocomposite”) .....	54
2.4.5.3.4. Postratamientos de las membranas ISA y TFC .....	54
2.4.5.4. Aplicaciones de las membranas para OSN .....	55
<b>2.4.6. Separación de gases .....</b>	<b>56</b>
2.4.6.1. Conceptos básicos en la separación de gases .....	58
2.4.6.2. Parámetros que definen el rendimiento de una membrana en separación de gases.....	58
2.4.6.3. Tipos de membranas para separación de gases .....	59
2.4.6.3.1. Membranas poliméricas .....	59
2.4.6.3.2. Membranas inorgánicas.....	63
2.4.6.3.3. Membranas mixtas: variables que afectan su rendimiento.....	63
2.4.6.3.4. Membranas de MOF con aplicación de campo eléctrico .....	67
2.4.6.4. Aplicaciones de las membranas en la separación de gases.....	68
2.4.6.4.1. Purificación de hidrógeno .....	68
2.4.6.4.2. Tratamiento de gas natural y biogás .....	69
2.4.6.4.3. Procesos de captura y separación de CO <sub>2</sub> .....	69

---

### **Chapter 3. Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite**

<b>membranes for organic solvent nanofiltration .....</b>	<b>73</b>
3.1. Introduction .....	74
3.2. Experimental .....	75
3.2.1. Materials .....	75
3.2.2. Synthesis of MOF .....	75
3.2.3. Preparation of porous substrates of P84 .....	75

3.2.4. Preparation of homogeneous MOF@PI support by dip-coating technique .....	75
3.2.5. Preparation of PA/MOF membrane by interfacial polymerization (IP) .....	76
3.2.6. Characterization .....	76
3.2.7. Membrane performance .....	76
3.3. Results and discussion .....	76
3.3.1. MOFs characterization .....	76
3.3.2. Membrane characterization .....	77
3.3.3. Membrane nanofiltration performance .....	80
3.4. Conclusions .....	81
3.5. References .....	81
Electronic supplementary Information .....	83

---

## **Chapter 4. Homogeneous thin coatings of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) prepared on quartz crystal microbalances (QCMs) for CO<sub>2</sub> adsorption .....92**

4.1. Introduction .....	93
4.2. Experimental section .....	94
4.2.1. Materials .....	94
4.2.2. Synthesis of ZIFs .....	94
4.2.3. Sample preparation .....	94
4.2.4. Coating of ZIF onto glass support by dip-coating .....	94
4.2.5. Coating of ZIF onto QCM substrates by dip-coating .....	94
4.2.6. Characterization .....	95
4.2.7. QCM system for gas adsorption .....	95
4.3. Results and discussion .....	95
4.3.1. ZIFs characterization .....	95
4.3.2. Characterization of ZIF/Films .....	95
4.3.3. CO <sub>2</sub> adsorption studies using ZIF/QCMs .....	98
4.4. Conclusions .....	99
4.5. References .....	100
Supporting information .....	102

---

## **Capítulo 5.**

<b>Conclusiones .....</b>	<b>110</b>
---------------------------	------------

---

## **Anexo A**

<b>Estudio preliminar sobre la influencia del campo eléctrico en las propiedades de permeación de membranas de CNT/ZIF-8 y de matriz mixta basadas en ZIF-8.....</b>	<b>143</b>
--	------------

---

## **Anexo B**

<b>Bibliografía .....</b>	<b>139</b>
---------------------------	------------

---

## **Anexo C**

<b>Glosario de términos .....</b>	<b>157</b>
-----------------------------------	------------

---



# CAPITULO 1

**Contexto, objetivos, resumen y organización de la memoria**

## 1. Contexto, objetivos, resumen y organización de la memoria

### 1.1 Contexto

Esta tesis doctoral se ha realizado en el Grupo CREG (Grupo de Investigación en Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores), que forma parte del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza. El grupo se encuentra adscrito al Instituto Universitario de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), instituto mixto Universidad de Zaragoza-CSIC, y está reconocido por el Gobierno de Aragón como grupo de investigación de excelencia (T43-20R) desde 2004. Académicamente, esta tesis se enmarca dentro del programa de doctorado de “Ingeniería Química y del Medio Ambiente” del mencionado departamento, y ha sido financiada mediante la beca predoctoral del Banco Santander Ayudas de movilización para Latinoamericanos, orden Octubre de 2015.

El trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis y recogido en esta memoria se encuentra dentro de las áreas científicas de ciencia y tecnología de materiales, concretamente en el desarrollo de recubrimientos de estructuras metalorgánicas porosas (MOF, de *metal-organic framework*), específicamente los ZIF (*zeolitic imidazolate frameworks*) de forma controlada sobre: (i) soportes asimétricos para fabricación de membranas tipo TFN (*thin film nanocomposite*) para la separación de disolventes orgánicos por nanofiltración, y (ii) soportes de cuarzo tipo QCM (QCM, *quartz crystal microbalance*) para su aplicación como sensores másicos. Estas áreas cuentan con reconocida experiencia del grupo investigador con un bagaje científico de más de 20 años en el desarrollo y modificación de materiales porosos (sílices, zeolitas, titano-silicatos y MOF) para su aplicación en campos como reactores de membrana, separación de gases, pervaporación, membranas inorgánicas de capa continua, poliméricas e híbridas, catálisis heterogénea, encapsulación y liberación controlada de aditivos, etc. Además, se inicia a investigar la influencia del campo eléctrico en membranas prensadas de nanotubos de carbono y en membranas mixtas para separación de gases dentro del área de tecnología de membranas. El grupo CREG comenzó en el año 2006 su investigación en el desarrollo y aplicación de membranas poliméricas de matriz mixta o membranas híbridas basadas en materiales innovadores, embebiendo como fase dispersa inicialmente materiales inorgánicos y, en los últimos años, MOF. A raíz de las investigaciones llevadas a cabo en el grupo, liderado por los catedráticos Joaquín Coronas y Carlos Téllez, se han defendido en los últimos años las siguientes tesis doctorales, todas ellas en el contexto de la presente investigación de tesis doctoral:

- “Estrategias de síntesis de capas finas de poliamida y MOF-poliamida sobre soportes planos y de fibra hueca para su aplicación en nanofiltración de disolventes orgánicos y agua” Carlos Echaide Górriz, 2020.



- “Desarrollo de membranas nanocompuestas de película delgada basadas en materiales metal-orgánicos porosos y grafeno para su aplicación en nanofiltración”, Lorena Paseta, 2019.
- “MOF-Based Polymeric Membranes for CO<sub>2</sub> Capture”, Javier Sanchez Laínez, 2019
- “Preparation and characterization of mixed matrix membranes for gas separation and pervaporation”, Roberto Castro Muñoz, 2019.
- “Síntesis de materiales metal-orgánicos y encapsulación de moléculas bioactivas”, Rebeca Monteagudo Oliván, 2019.
- “Synthesis and characterization of polyimide-based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation” Mohd Zamidi Ahmad, 2018.
- “Polímeros de coordinación: transformaciones cristalinas y separación de gases mediante Membranas”, Adelaida Perea Cacheo, 2017.
- “Membranas continuas y soportadas de MOF para separación de mezclas gaseosas”, Fernando Cacho Bailo, 2017.
- “Innovaciones en sílices mesoporosas, silicatos laminares y MOFs para la transformación de azúcares en ácido láctico y derivados”, Beatriz Murillo Esteras, 2017.
- “Modelling study of vanadium based alloys and crystalline porous materials for gas separation membranes”, Jenny Borisova Evtimova, 2016.
- “Desarrollo de materiales nanoestructurados porosos para su aplicación en procesos de separación mediante membranas híbridas de matriz polimérica”, Sara Sorribas, 2015.
- “Síntesis de materiales nanoestructurados porosos en presencia de cafeína con aplicación a la liberación controlada”, Nuria Liédana Pérez, 2014.
- “Materiales laminares y porosos para su aplicación al desarrollo sostenible”, Sonia Castarlenas Sobreviola, 2014.
- “Nuevas estrategias de síntesis de MOFs y su aplicación como relleno en membranas poliméricas para separación de gases”, Beatriz Seoane de la Cuesta, 2014.
- “Nanocomposite materials for membrane separation processes”, Daniel Sieffert, 2013.
- “Nuevas estrategias para sintetizar zeolitas y MOFs. Aplicación a la separación de gases con micromembranas”, Marta Navarro Rojas, 2013.
- Encapsulación en materiales inorgánicos porosos para aditivizar fibras de poliamida”, Eduardo Pérez García, 2013.
- “Estudio estructural de materiales laminares y su aplicación en membranas mixtas material laminar-polímero”, Alejandro Galve Guinea, 2013.
- “Síntesis y aplicación de titanosilicatos y estañosilicatos laminares y deslaminados”, César Rubio Hortells, 2012.
- “Membranas híbridas polímero-material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas”. Beatriz Zornoza Encabo, 2011.

- “Desarrollo de materiales laminares porosos para la preparación de membranas híbridas”. Patricia Gorgojo Alonso, 2010.

La investigación de esta tesis continúa en la misma línea de trabajo, pero por primera vez en el grupo se controla la deposición de los MOF, específicamente los ZIF, por el método de inmersión “*dip-coating*”, método sencillo y respetuoso con el medio ambiente. Se ha considerado el carácter híbrido metal-orgánico de estos materiales y las condiciones versátiles de síntesis para su aplicación. Dicho recubrimiento de MOF se lleva a cabo de forma controlada sobre soportes de vidrio, para posteriormente extrapolar sus condiciones de preparación sobre soportes poliméricos orgánicos y sobre otros sustratos inorgánicos de cuarzo previamente funcionalizados (denominados QCM, *quartz crystal microbalance*). Su aplicación final es la fabricación de películas delgadas, permitiendo extraer el mayor potencial de estos materiales como tamices moleculares, en los procesos de separación como la nanofiltración o la purificación de gases y como buenos adsorbentes de CO<sub>2</sub>. Caben esperar efectos positivos derivados de una buena compatibilidad e interacción MOF-soporte sobre las propiedades globales de la membrana gracias a una optimización de la adhesión del ZIF al soporte durante la formación de las monocapas de forma controlada por *dip-coating*. Además, se inicia el estudio de la influencia del campo eléctrico en el rendimiento de membranas prensadas de nanotubos de carbono y membranas de matriz mixtas (MMM) con cargas altas de MOF para la separación de mezclas de gases.

A continuación, se mencionan las comunicaciones a congresos y documentos de divulgación científica que se han presentado durante la realización de la tesis doctoral:

- Jornada de jóvenes investigadores de Aragón, Real Sociedad Española de Química (RSEQ). Póster: “Monocapas por *dip-coating*” de MOFs ZIF-8, ZIF-67 y ZIF-93 sobre vidrio”, Universidad de Zaragoza, España, noviembre 2016.
- Sociedad Española de Catálisis (SECAT), I Encuentro de Jóvenes Investigadores, Presentación oral y poster: “MOF based thin film nanocomposite membranes by *dip-coating* method for organic solvent nanofiltration”. Universidad de Málaga, España, junio 2017.
- International Zeolite Membrane, Póster: “MOF based thin film nanocomposite membranes for liquids and gas phase separations” Luleå University of Technology, junio 2019.

Los resultados obtenidos y presentados en esta tesis han dado lugar a las publicaciones señaladas a continuación:

- L. Sarango, L. Paseta, M. Navarro, B. Zornoza, J. Coronas, “Controlled deposition of MOFs by *dip-coating* in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59 (2018), 8-16. Factor de impacto 2019: 5,278. Q1 (Chemical Engineering)

- L. Sarango, J. Benito, I. Gascón, B. Zornoza, J. Coronas, “Homogeneous thin coatings of zeolitic imidazolate frameworks prepared on quartz crystal sensors for CO<sub>2</sub> adsorption”. *Microporous and Mesoporous Materials* 272 (2018), 44–52. Factor de impacto 2019: 4,551. Q1 (Chemistry, Materials Science).

## 1.2 Objetivos

La principal finalidad de esta tesis doctoral es la preparación controlada de recubrimientos de ZIF sobre soportes (poliméricos, vidrio, cuarzo), para membranas con aplicación en adsorción de CO<sub>2</sub> y nanofiltración. Los objetivos de la presente tesis se sustentan según se muestra en el esquema de trabajo de la **Figura 1.1**. La primera comprende recubrimientos con ZIF sobre polímero para aplicación en membranas de nanofiltración. La segunda se dedica a recubrimientos de ZIF/films sobre vidrios y cuarzo (en este caso para sensores tipo QCM) para determinación de adsorción de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.1** Esquema de los objetivos de la presente tesis.

Atendiendo a esta diversidad de aplicaciones se plantean los siguientes objetivos más específicos:

- Modificación de los métodos ya existentes para la síntesis de ZIF, con el fin de obtener tamaños de partícula menores y más homogéneos, cuyas condiciones sean compatibles con la estabilidad mecánica y química de los materiales que servirán como soporte.
- Desarrollo de un método simple, respetuoso con el medio ambiente y rápido de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) para el depósito de MOF nanométricos (ZIF-8, ZIF-67) en suspensión como películas finas tipo monocapa sobre soportes poliméricos, previo a la polimerización interfacial, para fabricación de membranas para aplicación en procesos de nanofiltración de disolventes orgánicos como el metanol. Se pretende asegurar una homogeneidad de la capa de ZIF sobre el soporte asimétrico que permita mejorar los parámetros de rechazo y permeabilidad de la membrana.

- Implementación de la misma técnica de *dip-coating* para recubrimientos de ZIF (ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7, ZIF-93) sobre vidrio y también sobre sensores tipo QCM para la determinación de propiedades de adsorción de los ZIF en estudio. Desarrollo de un procedimiento específico para este fin, funcionalización de soportes, control de tiempos, velocidad y activación de los ZIF. Esta metodología propuesta permite ampliar el campo de estudio de las películas de ZIF.
- Caracterización de los materiales en polvo y los diferentes recubrimientos y membranas preparadas por diversas técnicas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de análisis elemental (EDX), haz de iones focalizado (FIB), análisis termogravimétrico (TGA), adsorción/desorción de gases, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), ángulo de contacto (CA).

### 1.3 Resumen

Los materiales metalorgánicos porosos (MOF) son materiales híbridos inorgánico-orgánicos cristalinos compuestos por clústeres metálicos unidos por ligandos orgánicos. Sus características excepcionales (superficie específica, flexibilidad, estructuras abiertas y porosas, su capacidad de tamizado molecular y de funcionalización) han permitido que sean utilizados y estudiados para una amplia gama de aplicaciones, como el almacenamiento y la separación de gases [1, 2], detección química [3], catálisis [4], liberación controlada de fármacos [5], conducción electrónica (protónica) [6, 7], nanofiltración [8], entre otras. Su aplicación en forma de película delgada, objetivo principal de esta tesis, en los últimos años se está convirtiendo en un campo de rápida evolución [9-11]. Dicho esto, en la tesis doctoral se incluye la síntesis de estos materiales, los ZIF específicamente (con topologías zeolíticas) para la preparación de recubrimientos y membranas.

Otros materiales también utilizados en esta tesis son los CNT (*carbon nanotubes*, nanotubos de carbono). Son partículas cilíndricas constituidas por una o más láminas de átomos de carbono enrolladas sobre sí mismas, con dimensiones generalmente nanométricas. Su geometría hace que presenten propiedades sorprendentes a nivel microscópico, con extraordinarias propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. La estructura porosa y, en general, las características superficiales de estos materiales, los han convertido en uno de los materiales potenciales más prometedores para una amplia gama de aplicaciones de ingeniería en los últimos años. La especial morfología de los nanotubos de carbono hace pensar en la posibilidad de preparar nuevos materiales con propiedades mejoradas, ya sea únicamente a partir de nanotubos con diferentes características u ordenación, o bien combinándolos con otros materiales para formar materiales compuestos. Es así que en esta tesis dichos materiales se combinan con los ZIF ya mencionados (ZIF-8/CNT) con objeto de obtener un efecto favorable en el rendimiento de las membranas.

La naturaleza porosa y demás propiedades estructurales de los MOF permiten su aplicación como sensores. Los sensores, son sistemas que perciben una señal o energía de entrada y la convierten en una señal o energía de salida por una acción externa, como temperatura, presión, etc. En general, atendiendo al criterio de elección, se clasifican en sensores físicos y químicos [12]. Los sensores electromecánicos másicos resonadores como el cuarzo (QCM) [13], sensores de ondas acústicas de superficie (SAWS) [13], y micropalanca (MCL) [14] son puntos de partida para el uso de MOF en aplicaciones de detección química. La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) detecta analitos a pequeños cambios en la frecuencia de una vibración resonante que se propaga perpendicular a la superficie de un cristal de cuarzo [13]. Muchos esquemas de transducción de señales requieren una interfaz física entre el MOF y un dispositivo. Esto generalmente implica fabricar el MOF como una película delgada sobre una superficie. En esta tesis, se detalla esta aplicación, formando películas adecuadas de ZIF-8, ZIF-7, ZIF-93 y ZIF-67 sobre vidrios para luego extrapolar los procedimientos a los QCM, previamente funcionalizados. Diferentes técnicas de caracterización tales como XRD, ángulo de contacto, FTIR, SEM, etc. demostraron la efectividad de la formación de las películas, que posteriormente formaron parte de sensores másicos para determinar las propiedades de adsorción de los ZIF en estudio.

La tecnología de membranas se ha destacado como una de las técnicas de separación más eficientes, desde el punto de vista económico, ingenieril y medioambiental, cuando se la compara con otros procesos de separación como la destilación criogénica, la absorción con aminas o la adsorción química o por cambio de presión o temperatura (conocidos estos últimos como PSA o TSA, (en inglés *pressure* y *temperature*, respectivamente, *swing adsorption*) [15]. Uno de los campos de la tecnología de membranas estudia los procesos de separación en fase líquida. Esta fase está dada principalmente, al uso de disoluciones acuosas, pero debido a los procesos de síntesis en la industria química y farmacéutica que suelen llevarse a cabo en disolventes orgánicos, se observa un crecimiento en el uso de diferentes membranas para separaciones en fase orgánica. De ahí, la nanofiltración de disolventes orgánicos (*organic solvent nanofiltration*, OSN) aplicada a la separación de compuestos dispersos en disolventes, que varían de 200 a 1000 g.mol<sup>-1</sup>. No solo trata de recuperar y reutilizar los disolventes orgánicos sino que también se purifican y concentran las sustancias de alto valor. Una de las membranas aplicadas para estos procesos son de nanocompuestos de película delgada (*thin film nanocomposite*, TFN) preparadas por una polimerización interfacial (IP) durante la que se añaden nanopartículas de MOF u otras sustancias deseables. Estas mejoran las características de la capa polimerizada interfacialmente ofreciendo un buen rendimiento aumentando la permeación, sin perjudicar el rechazo de la membrana *thin film composite* (TFC). Además, los MOF pueden aumentar la hidrofiliidad y/o la densidad de carga superficial, debido a que sus nanopartículas se incorporan dentro de la capa densa de polímero de la membrana compuesta de película delgada.

Un enfoque típico para la preparación de una película delgada de MOF implica elegir primero un MOF existente de interés y encontrar un método para procesarlo en forma de película sobre un sustrato dado. El procedimiento de deposición de la película puede ser más o menos específico para el MOF en cuestión, siendo este un campo en continuo desarrollo, publicándose un número considerable de contribuciones importantes como: crecimiento *in situ* [16, 17], crecimiento de semilla [18, 19], síntesis interfacial [20, 21], contra-difusión [22], autoensamblaje [23, 24], *dip-coating* [25], *layer by layer* [26], *liquid phase epitaxy* (LPE) [27], entre otros. En este contexto, la técnica *dip-coating* es la aplicada en esta tesis para la fabricación de membranas de película delgada (TFN) para nanofiltración, con recubrimiento previo de MOF con tamaños nanométricos sobre el polímero; en concreto, una monocapa de ZIF-8 sobre la superficie de un soporte poroso y asimétrico de PI (poliimida). Esto permite mantener controlado el espesor de la capa selectiva de PA (poliamida), evitando así las aglomeraciones, que podrían dar lugar a la creación de defectos. La membrana obtenida se aplicó a la nanofiltración de disoluciones del colorante SY (*sunset yellow*) en metanol. La caracterización realizada indicó que estas mejoras de permeación están relacionadas principalmente, con la deposición adecuada del ZIF sobre el soporte asimétrico, espesor de la capa final, la porosidad del MOF, la hidrofiliidad de la membrana, etc.

La aplicación en membranas para separaciones de mezclas gaseosas se inicia en 1980 [28] con la producción en serie de membranas poliméricas comerciales, y desde entonces se han convertido rápidamente en una tecnología de separación competitiva [29], si bien es cierto que su implementación industrial tiene todavía un gran recorrido que cursar. Las debilidades de las membranas poliméricas e inorgánicas puras permitieron el desarrollo de las denominadas membranas mixtas (del inglés *mixed matrix membranes*, MMM) que consisten en dispersar materiales inorgánicos nanoestructurados porosos (aunque, si bien no es lo corriente, también pueden ser no porosos) en una fase polimérica continua. Entre los materiales más empleados destacan los ya mencionados MOF, cuya porosidad los hace atractivos para aplicaciones de almacenamiento de gas, donde la densidad gaseosa dentro de la estructura puede incrementarse en relación con el seno del gas debido a las interacciones entre la estructura porosa y las moléculas huésped. Hay dos regímenes energéticos primarios de interacción gas-estructura metalorgánica: quimisorción, donde la captación del gas depende de una transformación química (por ejemplo, formación de enlace) y fisisorción, donde la molécula huésped interactúa con el campo eléctrico producido por la estructura porosa [30]. Al respecto, la aplicación abordada en esta tesis, se limitó a un breve estudio preliminar, que consiste en fabricar membranas tipo MMM de polisulfona comercial (PSF) Udel®, Pebax® 1657 y Matrimid® 5218 con alta carga de ZIF-8, siendo este ZIF uno de los más versátiles en sus características estructurales, flexibilidad y conductividad media. Además, se propone el desarrollo de membranas prensadas compuestas de CNT y ZIF-8.

## 1.4 Organización de la memoria

La memoria consta de 5 capítulos, y 3 anexos organizados del modo que se muestra a continuación.

*En el Capítulo 1* se exponen el contexto, los objetivos, resumen y organización de la presente tesis doctoral.

*En el Capítulo 2* se clasifican y describen las diferentes familias de materiales nanoestructurados porosos empleados en la tesis: los materiales metalorgánicos (MOF), específicamente los ZIF (ZIF-8, ZIF-9, ZIF-7, ZIF-93) y los nanotubos de carbono, orientados a tres aplicaciones concretas (adsorción de CO<sub>2</sub> mediante sensores, y fabricación de membranas para nanofiltración y separación de gases), cuyos resultados se presentan en los tres capítulos subsecuentes. En estas tres líneas de investigación se ha trabajado modificando las síntesis de MOF para obtener tamaños de partículas menores que permitan generar películas delgadas con un mayor control del espesor. En cada capítulo de resultados (3-5) se muestra un breve resumen y se describe de forma general la metodología seguida durante la tesis, centrada en el contexto concreto de la fabricación de membranas soportadas de MOF, finalizando con la discusión de resultados y las conclusiones principales.

### *El capítulo 3*

Corresponde a una publicación científica relacionada con la deposición controlada de MOF mediante recubrimiento por inmersión en membranas de nanocompuestos de película delgada para la nanofiltración con disolventes orgánicos. En él se describe el control de la deposición de ZIF-8 y ZIF-67 sobre un soporte polimérico de poliimida. Se obtuvieron 1 y 2 capas de síntesis consecutivas alternativas dando como espesor el tamaño de las nanopartículas. Posteriormente se fabricó la membrana por polimerización interfacial y se muestra su caracterización y su aplicación en nanofiltración. En los resultados se comparan los valores de rendimiento de la membrana con los de otros métodos encontrados en bibliografía y se destacan sus ventajas. Finalmente, se exponen las conclusiones y bibliografía.

### *El capítulo 4*

Corresponde a otra publicación científica que versa sobre revestimientos finos homogéneos de estructuras zeolíticas de imidazolato preparadas sobre sensores de cristal de cuarzo para la adsorción de CO<sub>2</sub>. En ella se describen los métodos de limpieza y funcionalización de los soportes, se establece un procedimiento específico de recubrimiento (parámetros de tiempo, velocidad, o secado) de los soportes por *dip-coating* sobre suspensiones de ZIF. De esta manera se forman recubrimientos homogéneos (1-4 capas) de MOF sobre los sensores (QCM), siendo activados con vapores de DCM o metanol antes de su caracterización y medición de la adsorción de CO<sub>2</sub> del ZIF en estudio. Finalmente, se extraen las conclusiones principales y la bibliografía.

**El Capítulo 5** Resume las conclusiones más importantes de la tesis, por capítulos.

**Anexo A**

Se estudia, de forma preliminar, la influencia de un campo eléctrico en membranas prensadas de CNT/ZIF-8; Pebax<sup>®</sup> 1657 /ZIF-8; PSF/ZIF-8; Matrimid<sup>®</sup> 5218/ZIF-8 para permeación de los gases individuales CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

**Anexo B**

Se detalla la bibliografía de toda la tesis.

**Anexo C**

Glosario de términos.



# CAPITULO 2

Introducción

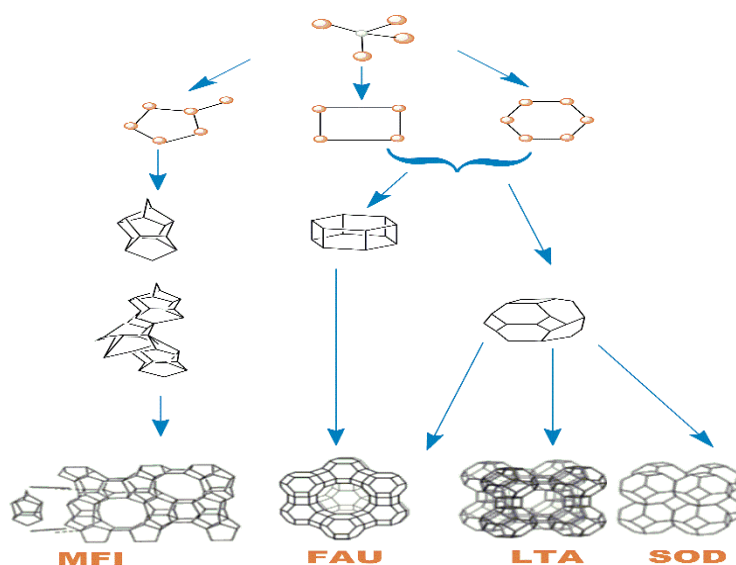
## 2. Introducción

### 2.1. Materiales nanoestructurados para membranas

#### 2.1.1. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de los elementos de los grupos IA y IIA, con estructura microporosa donde se alojan moléculas de agua [31]. Las unidades primarias de construcción de la red tridimensional son tetraedros  $TO_4$  en cuyo centro se encuentran los átomos T ( $T=Si^{+4}$  o  $Al^{+3}$ ) y en los vértices átomos de oxígeno. Los tetraedros se unen entre sí formando estructuras más complejas y porosas que vendrán determinadas por el ángulo T-O-T que permite más flexibilidad que el que forma el tetraedro unidad.

El siguiente nivel se obtiene construyendo poliedros formados a partir de anillos de al menos tres tetraedros. Las *cadena*s son poliedros unidimensionales, se encuentran entre las estructuras de las zeolitas. Las *cavidades* son unidades poliédricas que contienen ventanas. Los *canales* son poros con un mínimo tamaño de apertura para difusión de moléculas [31]. Actualmente hay reportadas más de 200 estructuras zeolíticas distintas, que se clasifican con códigos de tres letras dado por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, International Zeolite Association). Cada código describe todas las variantes de una estructura con una topología determinada. Así, por ejemplo, algunas de las más conocidas y aplicadas son: sodalita (SOD), zeolita A (LTA), faujasita (FAU), EMC-2 (EMT), chabasita (CHA) y gismondina (GIS)), ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL), mordenita (MOR), MCM-22 (MWW), zeolita bea (BEA) y TNU-9 (TUN).

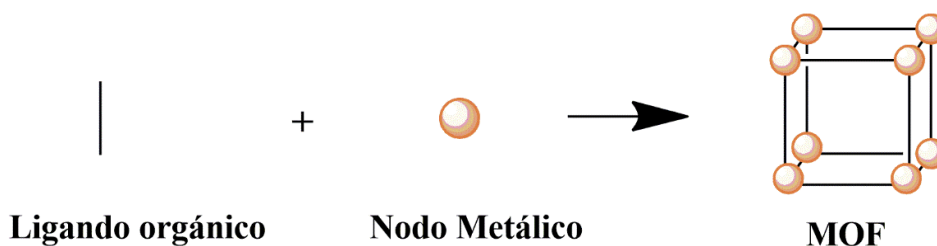


**Figura 2.1** Formación de las estructuras de distintos tipos de zeolitas Adaptado de [32].

Desde su descubrimiento, a mediados del siglo XVIII, y hasta dos siglos después se identificaron pocos especímenes con un enfoque geológico. El despegue en la identificación y estudio de nuevas zeolitas viene asociado a los avances en las técnicas instrumentales de caracterización como la difracción de rayos X, que permite conocer la estructura cristalina de cada familia zeolítica. En la década de los años treinta, con el descubrimiento de sus propiedades como tamices moleculares, se empiezan a estudiar en detalle sus características únicas para determinadas aplicaciones industriales. Debido a sus excepcionales propiedades, superficie específica y volumen de poro, estos materiales tienen numerosas aplicaciones en diversos campos, entre los que destacan intercambio iónico, adsorción, separación y catálisis [33].

### 2.1.2 Materiales metal-orgánicos porosos (MOF)

Los *metal-organic frameworks* (MOFs) son sólidos cristalinos consistentes en unidades inorgánicas (clústeres metálicos) unidas mediante ligandos orgánicos en forma uni, bi o tridimensional [34], con una gran flexibilidad de diseño en su arquitectura porosa y elevadas porosidad y superficie específica. Puede considerarse que los MOF surgen como una evolución a partir de los materiales conocidos como PCP (en inglés, *porous coordination polymers*) o polímeros porosos de coordinación definido por Bailar [35], que implican la conexión entre el metal y el ligando orgánico (ver **Figura 2.2**) a través de los enlaces de coordinación sin ninguna otra consideración hacia la estructura final o su morfología [36]. El esqueleto tridimensional, se puede describir por la asociación de unidades de construcción secundarias (SBU) (*secondary building units*) [37]. Sin embargo, mientras que la SBU inorgánica contiene solo partes inorgánicas (especies tetraédricas como  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ , etc.), en la SBU híbrida, las especies aniónicas son reemplazadas por ligandos orgánicos [38].



### 2.2 Estructura del MOF. Adaptado de [39].

Estos materiales, eran inicialmente incapaces de mantener una porosidad permanente y evitar el colapso total o parcial después de la activación, que consiste en la extracción de las moléculas de disolvente y ligando sin reaccionar que quedan en los poros tras la cristalización [33]. El sistema utilizado por la comunidad de zeolitas para identificar un nuevo sólido dado por tres letras (generalmente indicando el origen geográfico del nuevo producto) seguido de un número, se ha mantenido también para la mayoría de las familias de MOF publicados. Por ejemplo, los identificadores MIL-n corresponden a Materiales de l'Institut Lavoisier [40]. El

interés por estos materiales comenzó en la década de los noventa prediciendo, y demostrando posteriormente por varios grupos de investigación, que los MOFs eran sólidos con un gran potencial de aplicaciones [41].

En 1995 Yaghi y cols. [42], adoptaron por primera vez el término de MOF, para referirse a compuestos metal-orgánicos cristalinos que exhibían porosidad permanente, siendo en 1997 y 1999 cuando los grupos de investigación de Kitagawa [43, 44] consiguieron aislar las primeras estructuras. Un hito importante en la historia de los MOF se corresponde con la síntesis del MOF-5, diseñado en 1999, que consiste en la unión del metal Zn coordinado de forma tetraédrica a los átomos de oxígeno del ligando 1,4-benzenodicarboxilato (BDC). Este MOF, de topología cúbica y fórmula  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ , posee unos valores de volumen de poro ( $0,54\text{-}0,61\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) y superficie específica ( $2900\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) mayores a los de cualquier zeolita [43].

A partir de la misma estructura del MOF-5, Eddaoudi y cols. [45] obtuvieron una serie de 16 IRMOF (*iso-reticular metal organic frameworks*) [45]. Todos los IRMOF tienen la topología esperada de  $\text{CaB}_6$  [46] adaptada por el prototipo (IRMOF-1 o MOF-5) en la que un tetraedro de  $\text{Zn}_4\text{O}$  centrado en el óxido tiene un borde de seis carboxilatos para proporcionar la unidad de edificio secundario en forma de octaedro (SBU) que se reticula en una red porosa cúbica tridimensional (3D), sin cambiar la topología cúbica original. Sin embargo, los IRMOF difieren en la naturaleza de los grupos funcionales en donde la funcionalidad y el tamaño de los poros se han variado. Uno de estos compuestos es el IRMOF-6 que superó la capacidad de adsorción de metano del MOF-5 en las mismas condiciones [45]. Los IRMOF, al igual que otros muchos MOF, presentan unas propiedades únicas, como de síntesis simple, alta área superficial o excepcional porosidad, lo que los hacen unos excelentes candidatos para la separación y almacenamiento de gases o la catálisis heterogénea.

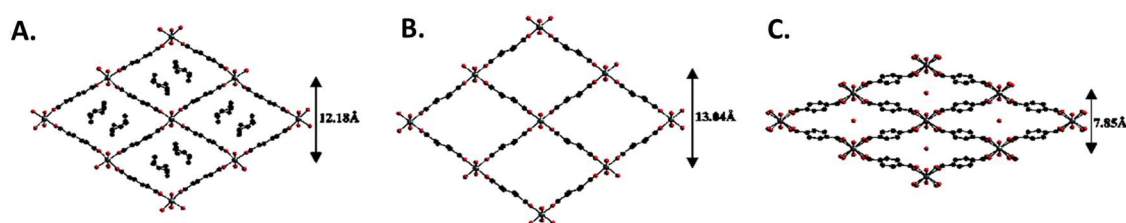
De la misma manera, por ese año 1999, Chui y cols. [47], sintetizaron el MOF HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1) combinando el metal Cu con ácido trimésico  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  (BTC=1,3,5-benzenetricarboxarboxilato), también conocido como MOF-199 y obteniendo así un material microporoso y adsorción a baja presión con un sistema tridimensional de distribución de poros bimodal: poros más grandes e hidrófilos, de  $9\text{ \AA}$  de diámetro, y poros menores y menos hidrófilos, de  $6\text{ \AA}$  de diámetro, cuya superficie específica de  $960\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , el ion metálico es  $\text{Cu}^{2+}$  y los grupos carboxilato proceden de los ligandos BTC.

En el 2008 G. Férey y cols. [37], presentaron una familia de materiales metal-orgánicos porosos denominados MIL (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*), una subfamilia dentro de los MOF. Sus estructuras tridimensionales están, en general, formadas por iones trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}/4+$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ , etc.) y por ligandos de tipo carboxilato [48, 49]. Varios de los MIL

presentan la propiedad de respiración (*breathing*) [50, 51], como se indica en la (Figura 2.3) para el MIL-53, fenómeno equiparable al observado para otras familias de MOF, y de *gate opening* [52], donde la apertura de poro se puede contraer o expandir cuando se lleva a cabo el proceso de adsorción. Los MIL son conocidos por su flexibilidad o la posibilidad de hincharse bajo condiciones externas, como la presión, temperatura o adsorción del disolvente [50].

Otra de las ventajas de este tipo de materiales son sus largos canales así como su estabilidad frente al agua que es algo poco usual para los MOF [53]. Uno de los materiales de esta familia es el MIL-100(Fe), de fórmula estructural  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 14.5$ ) [54]. Está formado por el ácido 1,3,5-BTC como ligando orgánico y como ion metálico el  $\text{Fe}^{3+}$ . El MIL-53 con fórmula molecular  $\text{M}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$  y el MIL-68, son dos MOF polimorfos cuando no contienen moléculas huésped en el interior de sus poros [55]. Es decir, el MIL-53 y el MIL-68 comparten la misma fórmula química (cuando están activados), pero la disposición espacial de los átomos es diferente. Estos MOF mencionados se destacan por su extraordinaria flexibilidad estructural. Su elevada área superficial, que dependiendo del método de síntesis puede alcanzar hasta  $1944 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [56], y su alta capacidad para adsorber gases como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  [57], hacen que este MOF se haya estudiado ampliamente en la separación de gases [58, 59].

En 2006 se reportó la síntesis del MOF-74 [60] ( $\text{Zn}_2(\text{dhbdc})$ ,  $\text{dhbdc} = 2,5$ -dihidroxi-1,4-benzenedicarboxilato) con adsorción de  $\text{CO}_2$  a baja presión. El MOF-74 está compuesto de  $\text{Zn}^{2+}$  iones puenteados por los grupos carboxilato y oxígenos de 2,5-ácido dihidroxibenceno-1,4-dicarboxílico, que da lugar a cadenas unidas dispuestas de forma paralela y hexagonal. Las estructuras de MOF acabadas de describir son solo unos pocos ejemplos; este es un campo en constante evolución y en el que cada poco aparecen nuevos materiales.



**Figura 2.3.** Visualización del fenómeno de respiración del MIL-53, en sus formas tal y como se sintetiza (A), de poro ancho o alta temperatura (B) y de poro estrecho o baja temperatura (C). Reproducido con permiso de Am. Chem. Soc. 2002, 124, 45, 13519–13526. DOI: 10.1021/ja0276974 Copyright 2002. American Chemical Society [50].

### 2.1.2.1 Propiedades de los MOF

Los MOF poseen propiedades diferentes a las de los materiales porosos tradicionales tales como zeolitas, sílices porosas o carbón activado. Se mencionan a continuación:

- *Posibilidad de adaptar tanto el tamaño de poro como su entorno químico*

Los MOF cuentan con ciertas ventajas frente a otros materiales porosos análogos como son las zeolitas, al estar formados tanto por compuestos inorgánicos como orgánicos, poseen una mayor flexibilidad en cuanto al diseño de su estructura mediante el control del tamaño y funcionalidad de sus poros y/o su entorno químico para obtener propiedades específicas para aplicaciones concretas. Esto no ocurre con los materiales zeolíticos, que aunque también son materiales cristalinos y microporosos son totalmente inorgánicos, por lo que no tienen la enorme flexibilidad de los MOF [61]. La modificación del tamaño de poro o del entorno químico de la estructura, ya sea para aumentar o disminuir su porosidad o funcionalizar el material, se puede llevar a cabo mediante dos opciones: a) diseño del MOF con un ligando o ion metálico específico, o b) modificando la estructura mediante un proceso de post-síntesis [62], pudiendo cambiar así la composición química del MOF original, por ejemplo, para la creación de centros catalíticos [63], o para modificar sus propiedades de separación [64].

Controlando la longitud del ligando orgánico se puede lograr modificar el tamaño de poro y porosidad de los MOF [45]. La posibilidad de poder funcionalizar los poros de la estructura de los MOF mediante el diseño de ligandos orgánicos [37, 65, 66] es una característica que no se ha encontrado en otros materiales porosos [33], haciendo que los MOF presenten una capacidad de adsorción superior en comparación con las zeolitas o los carbones activos [67]. Según la química isorecticular, la posibilidad de multifuncionalizar los MOF con la incorporación de distintos grupos funcionales, modifica sus propiedades, siendo esta otra de sus ventajas. Además, las partes hidrófilas e hidrófobas en el interior de los poros de la red estructural del MOF, debido a la existencia de posibles restos inorgánicos u orgánicos, pueden influir en las propiedades de adsorción [37].

- *Flexibilidad Estructural*

La estructura flexible que presentan algunos de ellos frente a diversos estímulos externos como la presencia de moléculas huésped, según se ha mencionado previamente con los MILs; (*breathing*) [68, 69] y *gate opening*. El efecto *breathing* está relacionado con los movimientos reversibles de expansión y contracción de una estructura cristalina, permitiendo una adsorción de moléculas con un perfil en varios pasos [37]. Por otro lado, el efecto *gate opening* se produce cuando pasa de una estructura cerrada a una abierta durante la adsorción de moléculas con un perfil con forma de S o sigmoidea [70].

- *Variedad de iones a utilizar*

Los MOF pueden estar formados por un amplio abanico de cationes, ya sean di-, tri- (incluyendo las tierras raras) o tetravalentes, mientras que las zeolitas [71], se basan en el uso de unos pocos cationes.

- *Empleo de ligandos orgánicos rígidos y sustitución de los mismos por otros*

El uso de ligandos orgánicos rígidos hace que la estructura de los MOF tenga una robustez excepcional y que muchos de ellos no colapsen tras la eliminación de las posibles moléculas del disolvente, o moléculas huésped, las cuales pueden quedar retenidas a lo largo del proceso de síntesis [48]. Los MOF, al igual que las zeolitas, presentan la ventaja de poder reducir el número de posibles tipos de estructuras, ya que se pueden sustituir los ligandos orgánicos, manteniendo la misma topología de la estructura [37].

- *No requieren de plantillas y fácil síntesis*

Respecto a la síntesis de los MOF, a diferencia de las zeolitas, las cuales además de los reactivos y el disolvente, precisan del uso de plantillas, ya sean inorgánicas u orgánicas, para su síntesis, el disolvente utilizado para la síntesis de los MOF actúa también como plantilla, lo que permite que para la mayoría de los MOF su estructura sea neutra [37]. Otra ventaja respecto a las zeolitas, es que estas requieren condiciones de temperatura y presión altas, mientras que la mayoría de los MOF requieren baja energía de activación, se pueden sintetizar a temperatura ambiente y en poco tiempo [72].

- *Propiedades morfológicas extraordinarias: Baja densidad y elevada porosidad*

Que son directamente dependientes del diseño de su estructura y de la ausencia de cationes de compensación, y que muestran unos valores excepcionales respecto a sus propiedades morfológicas, la cual es normalmente superior al 50% del volumen del cristal [48]. En ciertas estructuras de MOF de porosidad muy elevada son posibles también fenómenos de interpenetración [73]. Estos dos parámetros, densidad y baja porosidad, fueron los primeros en ser observados en los MOF y cuyos valores superan a los obtenidos para materiales porosos tradicionales [48]. En el caso de los MOF-177 [74] y MOF-210 [73] cabe destacar superficies específicas de  $4750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $6240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Algunas propiedades morfológicas más destacadas, se muestran en la (Tabla 2.1).

**Tabla 2.1** *Propiedades más representativas de algunos de los MOF.*

Propiedades	MOF	Valor obtenido	Referencia
Densidad	MOF-399	$0,126 \text{ g/cm}^3$	[75]
Apertura de poro	IRMOF-74-XI	9,8 nm	[76]
Nº de ligandos orgánicos	MTV-MOF-5	8	[77]
Área superficial BET	NU-110	$7140 \text{ m}^2/\text{g}$	[76]
Volumen de poro	UN-110	$4.4 \text{ cm}^3/\text{g}$	[76]

Estas propiedades resultan especialmente atractivas para el almacenamiento de gases como  $H_2$  y  $CH_4$ , ya que proporcionan una gran capacidad de adsorción por unidad de volumen de MOF [78]. Por otro lado, los MOF también presentan una serie de propiedades menos ventajosas si se comparan con otros materiales. Se mencionan a continuación;

- *Baja estabilidad térmica*

Entre 523 y 723 K rara vez superior a 773 K [48, 79], derivada de su composición orgánica, lo que excluye a los MOF en el campo de las aplicaciones a altas temperaturas haciendo que no puedan competir con las zeolitas tradicionales [4, 79].

- *Inestabilidad química*

Son susceptibles a cambios cuando son tratados con disolventes durante largos períodos de tiempo (días) [48], y por la presencia de humedad o en medios acuosos debido a la labilidad de los enlaces de coordinación metal-ligando. Los clústeres metálicos se hidrolizan sustituyendo su enlace con el ligando orgánico, que se libera en forma ácida, y modifican su estructura o disminuyen su cristalinidad [80]. Sin embargo, la gran variedad de composiciones disponibles y los avances en el diseño y tratamiento permiten encontrar MOF que alcancen los requerimientos de estabilidad térmica y química para su uso en casi cualquier aplicación.

- *Funcionalizar el ligando orgánico*

No solo se considera una gran ventaja sino que también puede suponer un inconveniente puesto que las posibilidades de obtener nuevos materiales son tantas, que encontrar la deseada puede resultar complicado [37].

- *Exposición de centros metálicos*

Los sitios metálicos insaturados facilitan la interacción electrostática con las moléculas huésped. Estos mejoran la capacidad y fortaleza en la adsorción física de gases (sobre todo  $CO_2$ ) en sus estructuras, así como su rendimiento como catalizadores, y se atribuye a la alta densidad de los sitios activos [72], pero pueden conllevar, como se ha comentado, una estabilidad hidrotermal reducida.

- *Necesidad de activación*

En la porosidad del material quedan adsorbidos después de la síntesis moléculas de disolvente o de ligando orgánico sin reaccionar (éstas generalmente coordinadas a los clústeres metálicos expuestos) que necesitan ser desorbidas para liberar completamente la porosidad del material, mediante un procedimiento que se conoce como activación. Esta activación puede llevarse a cabo térmicamente o por intercambio en disolución por una molécula de disolvente volátil que pueda desorberse después fácilmente, garantizando siempre la estabilidad de la estructura [81].

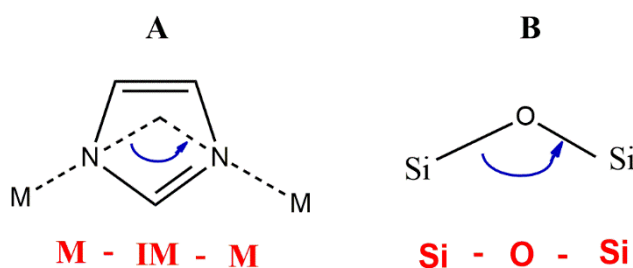


### 2.1.3 Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF)

#### 2.1.3.1 Estructura de los ZIFs

Se describen separadamente los ZIF (*zeolitic imidazolate frameworks*), por ser los materiales de interés para esta tesis. Los ZIF fueron descubiertos por Huang y cols. [82], quienes aislaron ZIF basados en metil- y etil-imidazolatos con estructuras análogas a las zeolíticas **sod**, **rho** y **ana**. El grupo de Yaghi [83, 84], en 2006 los nombraron por el término ZIF como un grupo de materiales no-iónicos cuando se generalizó su síntesis (reportando la serie de materiales del ZIF-1 al ZIF-12). Estos materiales son una subfamilia de los MOF. Su fórmula molecular es  $M(\text{Im})_2$ , donde M es el ión metálico divalente, que pueden ser de los cationes  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Co}^{2+}$  en coordinación tetraédrica  $\text{MN}_4$  y están unidos por enlaces de coordinación a enlazadores orgánicos basados en grupos de imidazol.

Esta disposición reticular que presentan los ZIF es característica también de las zeolitas, donde los tetraedros están formados por iones metálicos, que incluyen aluminio o silicio, rodeados de cuatro átomos de oxígeno. Los tetraedros están interconectados a través de dichos átomos de oxígeno, que forman enlaces covalentes con dos metales simultáneamente. Entonces, la estructura zeolítica, cuyo enlace tendría la forma T-O-T (correspondiendo T al átomo de Si o Al), es imitada por los ZIF, cuyos enlaces orgánicos toman la disposición M-Im-M ( $M = \text{Zn}^{+2}$  o  $\text{Co}^{+2}$ , e Im el grupo imidazol). Cada Im se coordina por dos iones metálicos a través de los átomos de nitrógeno [85]. El ángulo M-Im-M es de  $145^\circ$ , similar al ángulo Si-O-Si, presente en algunas zeolitas [83], como se puede comprobar en la **Figura. 2.4**.



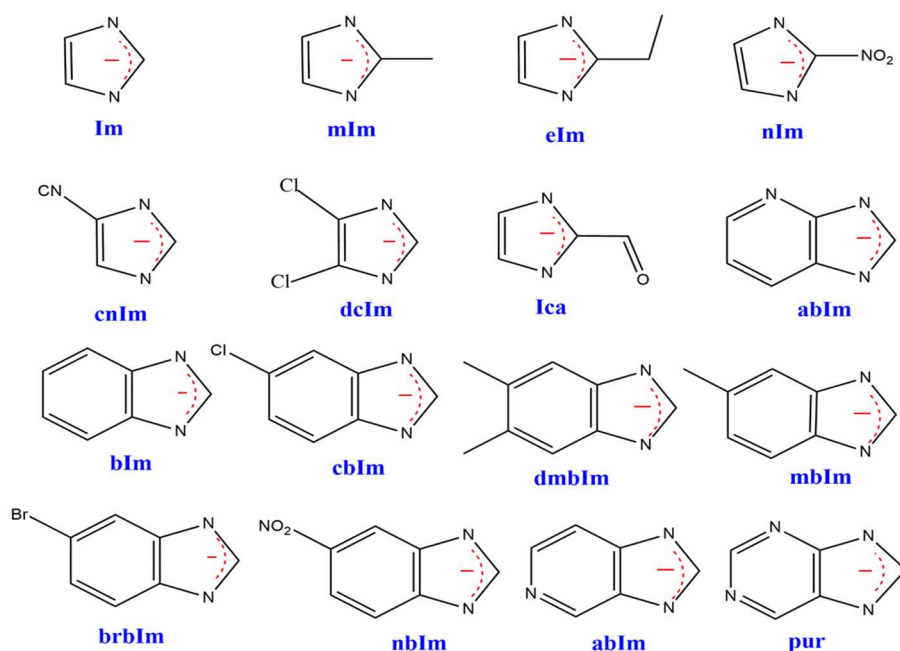
**Figura 2.4.** Estructura del ángulo de los ZIF (A) y las zeolitas (B). Adaptada de [83].

Dado que estos ZIF poseen simultáneamente las características tanto de los MOF [86], como de las zeolitas [87], muestran propiedades que combinen las ventajas de las zeolitas y los MOF, tales como áreas superficiales elevadas, microporos unimodales, altas cristalinidades, abundantes funcionalidades y relativamente elevadas estabilidades térmicas y químicas [88, 89]. Estas propiedades llevan a una amplia gama de aplicaciones para varios tipos de ZIF como son [88, 90]: almacenamiento de gas, separación, catálisis, detección y dispositivos electrónicos, o la liberación controlada de fármacos entre otros. En la (**Tabla 2.2**) se muestra una comparación entre las características que tienen las zeolitas y los ZIF.

Tabla 2.2 Características de las zeolitas y los ZIF. Adaptada de [88].

CARACTERÍSTICAS	ZEOLITAS	ZIF
Tipo de Red	Inorgánica	Inorgánica-orgánica
Composición	Si, Al, O	Zn, Co, C, H, N y otros
SBU (unidades de construcción secundarias)	[SiO <sub>4</sub> ] y [AlO <sub>4</sub> ]	M(Im) <sub>2</sub>
Topología	253	100, se siguen sintetizando nuevos ZIFs
Estabilidad	Hasta unos 700-800°C, depende Si/Al. Estabilidad química elevada	Estabilidad térmica hasta unos 400-450°C Alta estabilidad química en medio orgánico y acuoso
Compatibilidad	Pobre interacción con polímeros	Buena compatibilidad con polímeros
Funcionalidad	Difícil funcionalización	Variedad de funcionalizaciones con ligandos orgánicos
Perspectiva de aplicación	Bajo costo, uso industrial a gran escala	Alto costo, potencial uso industrial

Generalmente, se combina los cuatro iones de metales de transición y ligandos de tipo imidazolato, que pueden sintetizar materiales con gran área superficial y funcionalidades ajustables, ZIF (**Figura 2.5**).



**Figura 2.5.** Ligandos de imidazolato empleados en la síntesis de ZIF. Adaptada con permiso de Am. Chem. Soc. 2010, 43, 1, 58–67. DOI: 10.1021/ar900116g. Copyright 2009. American Chemical Society [91].

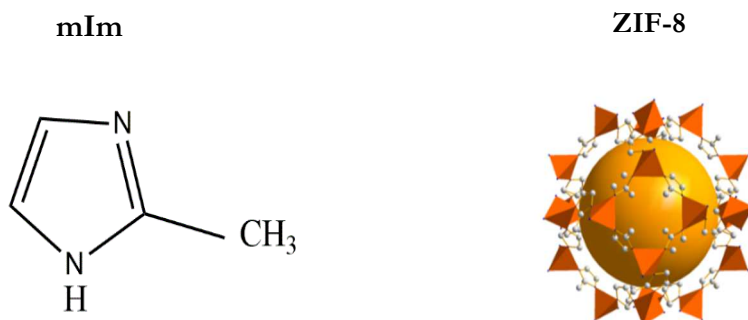
En la **Tabla 2.3** se observan cómo están estructurados diferentes tipos de ZIF, lo cual genera las variaciones en propiedades como la topología y el tamaño de poro, dependiendo del ligando y el disolvente empleado en la síntesis.

Tabla 2.3 Estructura de diferentes tipos de ZIFs. Adaptado de [92].

ZIF	Estructura Molecular	Topología	Tamaño de poro [nm]
ZIF-7	Zn(benzimidazolato) <sub>2</sub>	sod	0,30 [93]
ZIF-8	Zn(2-methylimidazole) <sub>2</sub>	sod	0,34 [94]
ZIF-9	Co(benzimidazolato) <sub>2</sub>	sod	<0,3 [94]
ZIF-11	Zn(benzimidazolato) <sub>2</sub>	rho	0,3 [95]
ZIF-22	Zn(5-azabenzimidazolato) <sub>2</sub>	lta	0,3 [96]
ZIF-67	Zn(2-methylimidazole) <sub>2</sub>	sod	0,34 [94]
ZIF-69	Zn(cbIM)(nIM) nIM: 2-nitroimidazolato; cbIM: 5-chlorobenzimidazolato	gme	0,44 [97]
ZIF-71	Zn(4,5-dicloroimidazolato) <sub>2</sub>	rho	0,42 [98]
ZIF-93	Zn (almIm) <sub>2</sub>	rho	0,36 [98]
ZIF-90	Zn(imidazolate-2-carboxaldehyde) <sub>2</sub>	sod	0,35 [99]
ZIF-95	Zn(5-clorobenzimidazolato) <sub>2</sub>	poz	0,37 [100]

### 2.1.3.2 Propiedades de los ZIF

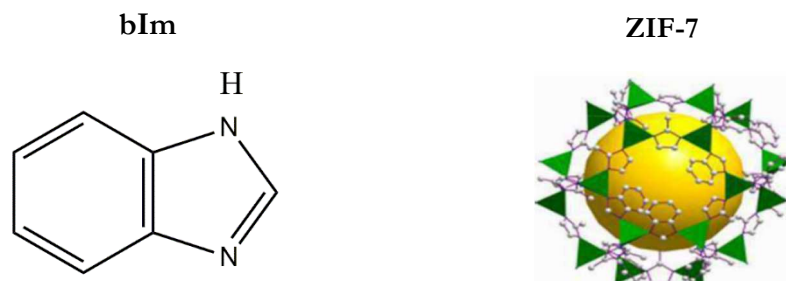
El ZIF-8, con topología tipo **sod** y fórmula Zn(2-metilimidazolato)<sub>2</sub>, está formado por seis anillos con cavidades internas de 1,16 nm de diámetro, con aperturas de poro de 0,34 nm [101]. Presenta estabilidad térmica, hasta 400 °C en aire [83], y a la acción de diversos disolventes, ya que se puede hervir en agua, soluciones alcalinas y en disolventes orgánicos sin pérdida de cristalinidad y porosidad [91]. En cuanto a sus propiedades texturales su isoterma es de tipo I, la cual confirma su naturaleza microporosa. El área superficial reportada de acuerdo al modelo de Langmuir es de 1810 m<sup>2</sup>/g y de 1630 m<sup>2</sup>/g por el modelo BET, además de un volumen de poro de 0,64cm<sup>3</sup>/g [83]. (Ver **Figuras 2.6.**)



**Figura 2.6.** Ligando *mIm* (2-metilimidazolato) y estructura del ZIF-8 (los clústeres de Zn están representados por los poliedros naranjas). Esta estructura ha sido representada con el programa *Diamond 3.2* utilizando el correspondiente fichero CIF [102].

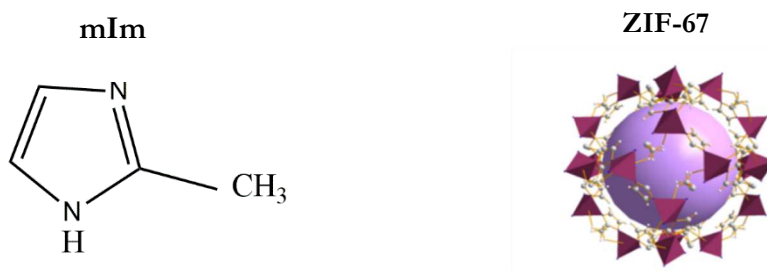
ZIF-7 comparte la misma topología de iones metálicos (Zn) y tipo de **sod** que ZIF-8, pero su estructura cristalina es diferente: ZIF-8 exhibe una estructura cúbica, mientras que ZIF-7 tiene

una simetría trigonal con bencimidazolato (bIm) como enlazador [93]. Este ZIF muestran aperturas de poros de 0,30 nm, cerca del diámetro cinético de  $H_2$  (0,29 nm), lo que los hace ideales para la separación de este gas en moléculas más grandes como  $CO_2$  (0,33 nm) y  $CH_4$  (0,38 nm). La **Figura 2.7** muestran los ligandos y estructuras de ZIF-7.



**Figura 2.7.** Ligando bIm (bencimidazolato) [101] y estructura del ZIF-7 (los clústeres de Zn están representados por los poliedros verdes). Esta estructura ha sido representada con el programa Diamond 3.2 utilizando el correspondiente fichero CIF[103].

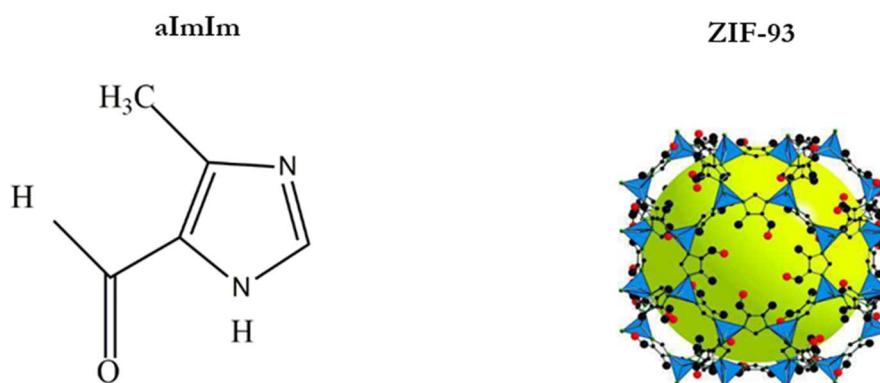
El ZIF-67 es un material isoestructural con el ZIF-8, pero con Co en vez de Zn, con tamaño de apertura de poro algo menor (0,335 nm) y mayor rigidez derivados de pequeñas diferencias en la longitud y ángulos de enlace del ligando 2-metilimidazolato con los iones cobalto [104]. Se estima para este material un gran potencial en la separación propileno/propano. Los ligandos bencimidazolato da lugar a ZIF-9 y ZIF-67, respectivamente, ambos con iones cobalto tetracoordinados y estructura **sod**. ZIF-9 [ $Co(benzimidazolato)_2 \cdot 2H_2O$ ] se construye a partir de ligandos orgánicos de bencimidazolato e iones  $Co^{2+}$ , estableciendo una red metal-orgánica microporosa tridimensional (ver **Figura 2.8**).



**Figura 2.8** Ligando mIm (2-metilimidazolato) y estructura del ZIF-67 (los clústeres de Co están representados por los poliedros morados). Esta estructura ha sido representada con el programa Diamond 3.2 utilizando el correspondiente fichero CIF [102].

Otros ZIF como el ZIF-90, basado en el ligando imidazol-2-carboxaldehído [105], con tipología **sod**, han demostrado su versatilidad en procesos de reacción de sus grupos funcionales. A saber, los materiales ZIF-91 y ZIF-92 se obtuvieron a partir de la reducción con  $NaBH_4$  y una reacción del grupo aldehído con etanolamina, respectivamente. ZIF-93 [99]. (Ver **Figura 2.9**),

$C_5H_6N_2O$ ;  $Zn(almIm)_2$ , con estructura tipo **rho**, posee el mismo ion metálico  $Zn^{2+}$  y el mismo ligando orgánico 4-metil-5-imidazolatocarboxaldehído (almIm) que su isómero SIM-1 (*substituted imidazolate material-1*) o también ZIF-94, pero diferentes topologías (con estructura **sod**) [106, 107], se han vuelto atractivos debido a su disponibilidad posterior a la funcionalización [108, 109]. El ligando imidazolato funcionalizado con aldehído se puede reducir o transformar en una imina con una cadena alifática colgante que modifica el tamaño de los poros y el carácter de la estructura [64].



**Figura 2.9.** Representación del ligando almIm (4-metil-5-imidazolatocarboxaldehído) y estructura del Zif-93. Esta estructura es Reproducido con permiso de J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11006-11008. DOI: 10.1021 / ja104035j. Copyright 2010. American Chemical Society [99].

Con el objeto de la modulación de las propiedades químicas y los tamaños de poro de los ZIF que son necesarios para mejorar las separaciones de ciertas mezclas [89], se ha reportado la síntesis de materiales a partir de mezclas de ligandos orgánicos (es decir, ZIF de ligandos mixtos). Se han reportado variaciones en los tamaños de poro y en los fenómenos de adsorción y difusión de  $CO_2$ , entre otros, en materiales mixtos ZIF-7/ZIF-8 [95, 110] ZIF-8/ZIF-90 [111] ZIF-9/ZIF67 [112], ZIF-93/ZIF-11 [113] y otros a partir del ZIF-65 con mezclas de ligandos mixtos, siendo al menos uno de ellos nitroimidazolato (nIm), que dieron lugar a los materiales ZIF-68 a ZIF-70 y ZIF-78 a ZIF-82 [91], ZIF-300 a ZIF-302 [93].

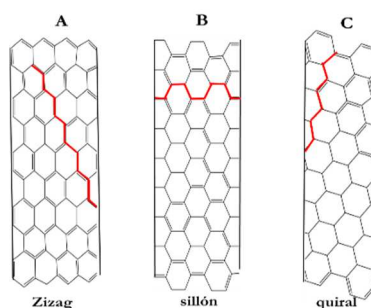
#### 2.1.4 Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono de pared sencilla fueron descubiertos simultáneamente por los grupos de investigación de Iijima e Ichiha [114] (NEC Corporation) y Bethune y cols. [115] en 1993, con una diferencia en el envío de ambos manuscritos a la revista Nature de un mes. Curiosamente, se trató de un descubrimiento fortuito en ambos casos, ya que la formación de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) fue resultado de la experimentación fallida en la obtención de nanotubos de pared múltiple (MWCNT) rellenos de metales de transición. La comunidad científica parece haber descubierto los nanotubos de carbono en 1991 [116], cuando ya eran conocidos cuarenta años antes, según Monthieux y Kuznetsov [117], por dos razones. La

*primera* es que el objetivo de la ciencia era comprender su mecanismo de crecimiento e impedir su formación en la industria del carbón y del acero. La *segunda* razón tiene que ver con la madurez científica, no solamente en las herramientas de medida como el TEM sino que no se pensaba todavía en términos “nano”. Algunos de los métodos que existen para la síntesis tanto de nanotubos de pared sencilla como de pared múltiple son la descarga por *arco eléctrico*, la *ablación* por *láser* (alta pureza, baja cantidad), el crecimiento catalítico desde monóxido de carbono o la deposición de especies carbonosas en fase vapor (CVD).

#### 2.1.4.1 Estructura de los nanotubos

Los átomos de carbono que forman la estructura de los CNT tienen hibridación  $sp^2$ . Las diferentes formas posibles de enrollar una hoja de grafeno dan lugar a diferentes disposiciones quirales o aquirales. Los nanotubos de pared sencilla están formados por una lámina de grafeno curvada y cerrada, mientras que los de pared múltiple contienen varias unidades de nanotubos de pared simple concéntricos. La estructura de los nanotubos de pared simple, viene determinada por la forma en que se enrolla sobre sí misma la red hexagonal de grafeno, dando lugar a tres tipos diferentes de nanotubos (Ver **Figura 2.10**): (A) los de tipo *zigzag* son de carácter aquiral, donde los enlaces son paralelos al eje del tubo. (B) Los tipo *sillón*, que son carácter metálico y aquiral, donde los enlaces C-C de los lados opuestos del hexágono son perpendiculares al eje del tubo. (C) Los de tipo *quiral* o *helicoidales* tienen carácter semiconductor donde los enlaces C-C forman un ángulo respecto al eje del tubo [118]. Los CNT se encuentran habitualmente formando racimos o agregados de diferente diámetro, de tal forma que cada tubo puede tener diferente longitud y diámetro y presentar defectos tanto en los extremos como en la pared lateral.



**Figura 2.10.** Modelos moleculares que muestran diferentes estructuras de SWNT: A) configuración de zig-zag, B) configuración de sillón, C) configuración quirál. Adaptado de [119].

#### 2.1.4.2 Propiedades de los CNT

Los nanotubos no son solubles (o mejor dicho dispersables) en disolventes orgánicos habituales, aunque se ha conseguido formar dispersiones de SWCNT en medios muy polares como N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidina y hexametilfosforamida (HMPA). La funcionalización química puede incorporar fragmentos orgánicos a los nanotubos, que pueden aumentar su dispersabilidad. Por la singular estructura de los CNT existe una amplia gama de posibilidades para llevar a cabo esta funcionalización [120].

Los CNT presentan *propiedades excepcionales*: se puede obtener un elevado módulo de Young, alta conductividad térmica, transporte electrónico y una gran relación de longitud/diámetro. Los CNT utilizados en este trabajo son SWCNT. Como su estructura consiste solo en átomos de C, los SWCNT forman un material muy liviano, con una densidad de aproximadamente  $1,3 \text{ g/cm}^3$ . Como el enlace C-C es uno de los enlaces químicos más fuertes, los CNT tienen una alta resistencia, aunque los defectos presentes en su estructura hacen que los valores observados para la resistencia mecánica y el módulo Young sean más bajos que los esperados a partir de los valores calculados de hasta 1 TPa [121], son cien veces más altos que el acero. También son muy flexibles, a pesar de estar doblados en grandes ángulos sin romperse [122]. Es interesante que los SWCNT muestran una gran conductividad térmica a lo largo de su eje, con valores de hasta  $3500 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ .

Los CNT muestran *propiedades eléctricas* notables, relacionadas con su estructura, que dependen tanto del diámetro como de la quiralidad del tubo. Los CNT con diámetro pequeño tienen propiedades de resistencia, capacitancia e inductancia entre semiconductores y metales. Como consecuencia de sus propiedades electrónicas y mecánicas, los CNT son adecuados para aplicaciones en nanoelectrónica, aeronáutica, automoción y como materiales de refuerzo para nanocompuestos, entre otras [123]. Además, si se considera su alta superficie específica, alta conductividad eléctrica y la capacidad de comportarse tanto como dador o aceptor de electrones, son candidatos excelentes para aplicaciones electroquímicas y químicas.

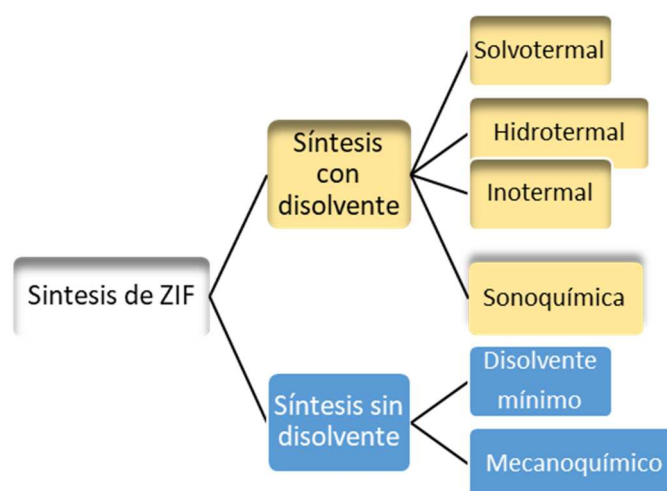
## **2.2 Recubrimientos controlados de MOF**

### **2.2.1 Selección y Síntesis de ZIF**

El gran potencial de los ZIF puede deducirse de las propiedades de la separación por tamizado molecular a través de sus variaciones estructurales o de composición gracias a su diámetro de poro y a su modulación fina. Además, los ZIF son intrínsecamente sensibles para la detección de gases o vapores, ya que concentran de manera efectiva las moléculas de analito en niveles más altos que los presentes en la atmósfera externa [124]. Si bien la *sensibilidad* depende en parte del método de transducción de señales, también depende de la fuerza de la unión del analito al MOF y en la dinámica del transporte de analitos dentro del ZIF. La señal máxima observable depende en parte de la cinética de adsorción y la termodinámica del ZIF. Entre los posibles mecanismos de *selectividad* molecular, el más intuitivo es la exclusión de tamaño (tamizado molecular), donde los átomos o moléculas que son menores que las aberturas de ZIF se pueden adsorber, mientras que las moléculas mayores no pueden [125]. Otra fuente de selectividad son las interacciones químicamente específicas del adsorbato con la superficie interna del ZIF, por ejemplo, a través de enlaces de hidrógeno, interacciones donador/aceptor de electrones de tipo Mulliken, o formación de enlaces coordinados. De todas estas propiedades mencionadas y de la literatura existente sobre estructuras y funcionalidades, estos materiales ZIF



son atractivos en el campo de aplicación de recubrimientos, detección y separación con membranas, objetos de estudio en esta tesis. A menudo, la funcionalidad deseada puede incorporarse en la etapa de síntesis del ZIF de ahí es importante abordar las diferentes síntesis estudiadas. Los métodos de síntesis tienen ciertas ventajas y desventajas, lo importante son las características que se quiere obtener, ya que, dependiendo el método, el disolvente y los reactivos, la morfología, la fase y otras propiedades pueden variar [88]. La **Figura 2.11** muestra los diferentes métodos de síntesis de los ZIF.



**Figura 2.11.** *Métodos de síntesis de los ZIF. Adaptado de [88].*

### 2.2.1.1 Síntesis con disolvente: Síntesis tradicional

Los métodos tradicionales de síntesis de MOF con disolvente son los solvotermales y los no solvotermales.

#### 2.2.1.1.1 Síntesis solvothermal

Los ZIF convencionalmente se preparan por este método, en el que los disolventes orgánicos seleccionados actúan como medio de reacción en condiciones de presión (entre 1 atm y 10,000 atm) y de temperatura (entre 100°C y 1000°C), lo cual facilita la interacción de los precursores durante la síntesis. Los disolventes orgánicos más empleados han sido N, N-dimetilformamida (DMF), N, N-dietilformamida (DEF) y N-metilpirrolidina (NMP) DMF (dimetilformamida), metanol, etanol y alcohol isopropílico. Algunas aminas orgánicas, como la piridina y la trietilamina (TEA), se agregaron al disolvente DMF o DEF como agente de desprotonación [126]. También se ha reportado, el uso de NaOH en la mezcla de DMF y DEF [127], para lograr un alto rendimiento y acelerar la formación de cristales. En un sistema basado en metanol como medio de reacción, se promovió con la utilización de aditivos como el cloruro de dialildimetilamonio de alto peso molecular, como estabilizador. La adición del formiato de sodio / 1-metilimidazol y n-butilamina, en solución de metanol, como moduladores de tamaño del cristal, además puede llevar a una cristalización rápida y de alto rendimiento a temperatura ambiente [128].



#### 2.2.1.1.2 Síntesis hidrotérmica

Se lleva a cabo en medio acuoso a temperatura ambiente mediante un procedimiento simple, y los productos son recolectados por centrifugación. Estos sistemas se pueden modificar adicionando agentes de desprotonación como el TEA [129], y el hidróxido de amonio [130], para reducir el uso del ligando y facilitar la formación de los cristales. En general, las estructuras, tamaños de partículas y propiedades de textura resultantes podrían ajustarse fácilmente controlando la concentración de amoniaco acuoso en la mezcla de síntesis [131].

#### 2.2.1.1.3 Síntesis ionotermal

Esta estrategia de síntesis implica el uso de disolventes verdes como los líquidos iónicos [132] la mezcla eutéctica (un tipo especial de líquido iónico) [133], a temperaturas moderadas no mayores a 100°C. Los líquidos iónicos tienen una presión de vapor insignificante, no inflamabilidad y se pueden reciclar para su uso posterior [134]. Se han reportado líquidos iónicos para sintetizar algunos ZIF como el 1-etil-3-metilimidazolio bis [(trifluorometil) sulfonil] imida [132], el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolio [135], o mezcla eutéctica de urea-colina [133].

#### 2.2.1.1.4 Síntesis sonoquímica

La síntesis sonoquímica permite la formación de nucleación, sino que también ayuda a dispersar la nucleación de manera homogénea [136]. Se forman burbujas y se colapsan en soluciones, fenómeno conocido como *cavitación acústica*, generando alta temperatura local, presión, así como tasas de calentamiento y enfriamiento [137]. En esta síntesis se puede trabajar entre 20 kHz y 10 MHz. Los ZIF pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de la temperatura alrededor de la burbuja [138]. Esta síntesis se ha aplicado a varios tipos de ZIF (ZIF-7, -8, -11, -20) [139].

#### 2.2.1.1.5 Síntesis en microondas

El calentamiento por reacción en microondas se debe principalmente a la interacción de la radiación electromagnética alterna con las moléculas polares y los iones que se encuentran en el medio. El uso de esta radiación consigue reducir los tiempos de síntesis de MOF en algunos casos de días a horas o incluso minutos principalmente debido a la contribución de dos efectos. *i)* Una velocidad de calentamiento mucho más rápida, lo que ayuda a acelerar la etapa de nucleación. Gracias a esto se consigue disminuir el tamaño de los cristales con una distribución mucho más homogénea de los mismos. *ii)* Una mayor reactividad, ya que la radiación microondas transmite la energía a los reactivos más rápido de lo que estos son capaces de devolverla al medio de reacción, lo que conlleva a un permanente estado de desequilibrio. La elección del disolvente juega un papel clave cuando se emplea este método de síntesis. Este debe ser capaz de absorber la radiación microondas y convertirla en calor [140].

### 2.2.1.2 Síntesis en ausencia disolvente

#### *Método con el mínimo de disolvente:*

Se ha desarrollado un método de conversión asistido por vapor (o un método de conversión en gel seco). La fase sólida que contiene sales metálicas y el exceso de ligandos son colocados en una pequeña copa de teflón se rodearon de vapor de agua (o vapor de disolvente orgánico como DMF) a 120 °C durante 24h [141]. En este sentido son también interesantes los intentos de reusar el disolvente y los reactivos no reaccionados [142].

Se ha desarrollado también, el método de "*envejecimiento acelerado*" [143], para la preparación de ZIF. Este método novedoso, suave y respetuoso con el medio ambiente, aprovecha la movilidad inherente de las moléculas. En detalle, se muele una relación molar estequiométrica de óxido de zinc y ligando de imidazol para formar una mezcla, que se coloca junto con el catalizador sulfato de amonio en un vial abierto y se envejece a 45 °C y 98% de humedad relativa durante varios días. Después de lavar y secar, se obtienen ZIF bien empaquetados.

#### *Método mecanoquímico:*

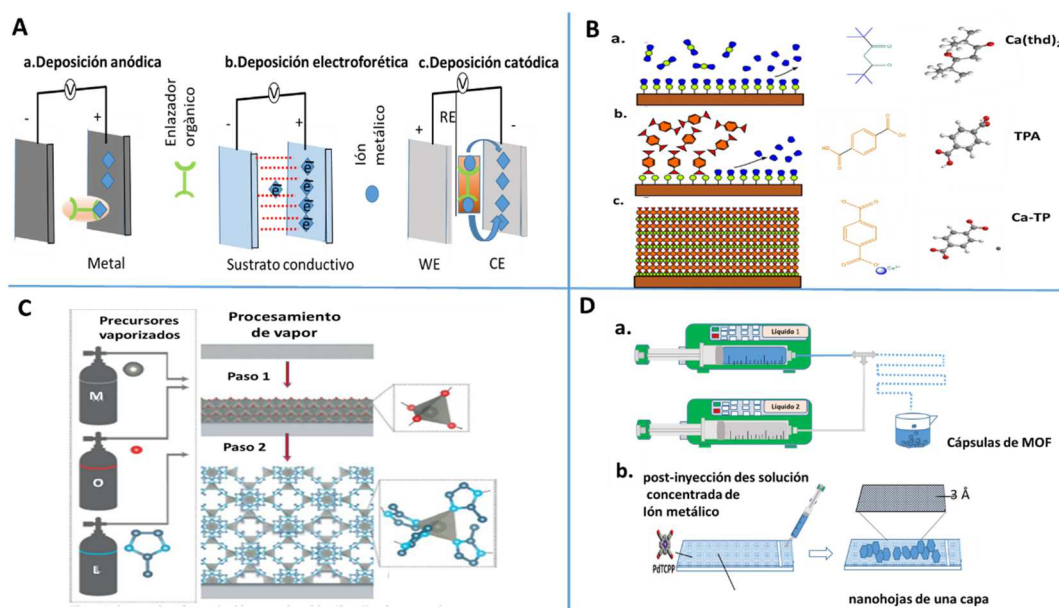
Se ha desarrollado este método de síntesis mecanoquímica a través de un mortero o a mayor escala en un molino de bolas [144]. También están, métodos mecanoquímicos modificados llamados molienda asistida por líquido (LAG) o molienda asistida por iones y líquidos (ILAG) para producir ZIF [145]. La adición de una pequeña cantidad de una fase líquida podría mejorar la movilidad eligiendo diferentes líquidos de molienda (como DMF, DEF y etanol) [146, 147] y los aditivos salinos (como  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$ ) que podrían facilitar la formación de ZIF [148]. Otro método que no usa disolvente consiste en la aplicación de una presión elevada de varios cientos de megapascals, tal y como se ha demostrado para el ZIF-8 [149].

### 2.2.1.3 Activación de los ZIF

La activación convencional consiste en una evacuación térmica de la muestra para eliminar las moléculas huésped [150]. Sin embargo, la activación a elevadas temperaturas puede causar la degradación del ZIF, mientras que a temperaturas menores es posible no lograr la activación completa, aunque disminuye el riesgo de reducir los iones metálicos [150]. También se puede realizar una etapa previa de intercambio líquido del disolvente encapsulado por otro más volátil o con una menor interacción con el sólido, seguida de una evacuación a una temperatura moderada [150]. Cuando estos dos métodos fallan normalmente se pierde cristalinidad o no se consiguen las áreas específicas esperadas. En este caso, se buscan otros métodos con los que se puedan activar los materiales y mejorar tales áreas sin colapsarlos. Así, han aparecido nuevas técnicas tales como el secado con fluidos supercríticos [151] y el secado por congelación [152].

### 2.2.2. Técnicas de recubrimiento controlado

La naturaleza flexible de las películas delgadas de MOF ha desencadenado el desarrollo de una serie de enfoques diferentes para la deposición de MOF sobre sustratos sólidos. La elección de un sustrato apropiado y la modificación no adecuada de la superficie es importante para la deposición de películas delgadas de MOF. Se han desarrollado diferentes estrategias (ver **Figura 2.12**), para soportar el recubrimiento de sustratos sólidos planos (Si, Au, FTO, ITO, etc.), flexibles (polímeros) y no planos (óxido metálico o partículas poliméricas, espumas metálicas, etc.). La deposición en sí puede llevarse a cabo ya sea anclando partículas existentes en la suspensión, injertando pequeños cristales de semilla (de tamaño nanométrico) mediante crecimiento directo [153] y luego exponiéndolos a una solución que contiene los reactivos para la síntesis de MOF, usando métodos electroquímicos o mediante un proceso sustancialmente diferente de crecimiento epitaxial en fase líquida (*liquid phase epitaxy*, LPE), capa por capa (*layer by layer*) [154], método de Langmuir-Blodgett, (LB) [26], deposición por láser pulsado, deposición química de vapor [155], y método de rociado [156]. Estos métodos se detallan a continuación, junto con otros métodos adicionales.



**Figura 2.12.** (A) Representación esquemática de la fabricación electroquímica de películas delgadas de MOF con (a) deposición anódica, (b) deposición electroforética y (c) deposición catódica. Adaptado con permiso de *Chem. Soc. Rev.*, 46, 5730-5770. DOI: 10.1039/C7CS00315C. Copyright 2017[157]. (B) Esquema del proceso ALD / MLD para películas delgadas de redes de coordinación inorgánica-orgánica, consiste en pulsos separados por gas inerte de (1) metal ( $\text{Ca}(\text{thd})_2$ ) y (2) orgánico (aquí TPA) precursores para producir (3) una monocapa del material híbrido (aquí Ca-TP). Adaptado con permiso de *Chem. Mater.* 28, 17, 6260–6265. Copyright 2016 American Chemical Society [158]. (C) Deposición química de vapor de películas delgadas de ZIF-8. Consiste en una deposición de vapor de óxido metálico (Paso 1) y una reacción de vapor sólido consecutiva (Paso 2). Reproducido con permiso del grupo editorial *Nature*, 15, 304–310 (2016). DOI: 10.1038/nmat4509. Copyright 2016 de [159]. (D) a. Síntesis interfacial líquido-líquido: Ambos líquidos inmiscibles se suministran mediante bombas de jeringa a una unión en T, donde tiene lugar la formación de gotas de solución acuosa en la fase orgánica continua. b. Síntesis interfacial aire-líquido. Ilustración esquemática del proceso de ensamblaje de nanohojas de PdTCPP-Cu MOF (NAFS-13). Adaptado con permiso del grupo editorial *Nature*, DOI:10.1038/srep02506 copyright 2013 [160].

### 2.2.2.1 SURMOF

Se han desarrollado dos métodos para unir un número controlado de celdas unitarias de MOF en una superficie, generando un SURMOF que conduce a un control preciso del espesor: el método de epitaxia en fase líquida y el método Langmuir-Blodgett.

#### *Epitaxia en fase líquida (LPE)*

Betard y cols. [161], establecieron una de las estrategias sintéticas más utilizadas mediante el método LPE para crecer películas delgadas de MOF. Se basa en la adsorción gradual de los componentes, capa por capa (layer by layer) desde la fase líquida a una superficie. Hay dos etapas claves en este método: (i) un sustrato funcionalizado y (ii) un proceso de deposición en el que los sustratos se sumergen en soluciones que contienen reactivos individuales en lugar de una mezcla de reactivos mediante un proceso solvotermal convencional. (i) *Funcionalización del sustrato*: Una de las formas más convenientes de lograr una superficie terminada por un grupo funcional particular es la deposición de monocapas autoensambladas (SAM) sobre el sustrato primario. Los SAM exponen superficies orgánicas terminadas por, por ejemplo,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , y  $-\text{piridina}$ . (ii) *Separación de reactivos*: A diferencia del esquema de reacción "en un recipiente" utilizado para la síntesis solvotérmica de MOF en polvo, los reactivos se separan en el proceso LPE [157].

#### *Deposición de capa por capa de Langmuir-Blodgett (LB)*

Este método fue desarrollado por Kitaura y cols. [162]. Se basa en películas delgadas de MOF cristalinas depositadas en un sistema Langmuir-Blodgett (LB) en el que se transfieren una tras otra de forma secuencial y gradual a un sustrato de silicio con pasos de enjuague intermedios. Las capas se apilan por interacciones débiles, como el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre grupos colgantes [162]. Esta deposición a baja temperatura de estructuras metalorgánicas orientadas altamente porosas generan un orden cristalino tanto perpendicular como paralelo a la superficie del sustrato.

### 2.2.2.2 Películas policristalinas

#### *2.2.2.2.1. Síntesis directa*

Agrupamos los métodos en los que un sustrato se usa desnudo (o modificado por moléculas orgánicas, es decir, SAM (*self-assembled monolayer*, monocapa autoensamblada) junto con una disolución de crecimiento adecuada. Este crecimiento conduce a la formación de cristales unidos a la superficie del sustrato de una manera más o menos entrecruzada y continua.

#### *Cristalización in situ*

El método más directo para preparar una película delgada de MOF es preparar una disolución precursora para un MOF determinado, insertar en la disolución uno o varios sustratos (mejor colocado hacia abajo o verticalmente para evitar la sedimentación), y luego calentar el

conjunto según sea necesario para la síntesis solvotermal habitual. La eliminación del disolvente por evaporación lenta conduce a la cristalización donde además se podrían formar pequeños cristallitos de MOF en el fondo del recipiente [163, 164].

#### ***Crecimiento a temperatura ambiente***

Hermes y cols. [165], introdujeron este concepto por primera vez en 2005 con el MOF-5. Los autores prepararon una disolución precursora para MOF-5 donde inicialmente calentaron a 75 °C durante 3 días y luego brevemente a 105 °C para iniciar la cristalización. A continuación, enfriaron la disolución a temperatura ambiente 25° C y se filtró antes de ponerse en contacto con sustratos de oro modificados con SAM. Al pasar 24 h, se observó que una película hecha de cristallitos de MOF se formó selectivamente sobre el SAM terminado con COOH. Los inconvenientes de este método se encuentran en el largo y complicado procedimiento de preparación (típicamente unos pocos días con varias etapas de calentamiento). Estudios subsiguientes permiten películas orientadas [164], y menos tiempo para cristalización [166], pero con varios ciclos de lavado de recubrimiento por centrifugación para producir películas densas.

#### ***Recubrimiento por inmersión dip-coating***

En este proceso el sustrato se sumerge y se retira de la disolución precursora a una velocidad controlada. Los pasos del proceso son puesta en marcha, deposición, evaporación y drenaje [167]. Es simple, rápido y de bajo costo, especialmente para películas de doble función o multifuncionales. Los parámetros que controlan el espesor de la capa depositada son la viscosidad en la disolución, el tiempo de inmersión, la velocidad de inmersión y el proceso de secado (temperatura, humedad relativa, atmósfera, etc.). Se puede utilizar el modelo de Landau y Levich [168], para el control teórico del espesor. Este método es el empleado en esta tesis doctoral para la deposición de las partículas de MOF en la formación de membranas TFN y como recubrimiento de sustratos de vidrio y de cuarzo utilizadas como sensores másicos tipo QCM.

#### ***Difusión lenta de reactivos***

Schoedel y cols. [169], implementaron un método para el crecimiento de películas finas de MOF empleando síntesis a granel para obtener monocristales en lugar de materiales microcristalinos [170]. Se carga una capa de gel de poli (óxido de etileno) (PEO) con el precursor de iones metálicos MOF y se deposita sobre un sustrato recubierto de oro modificado con SAM. Posteriormente, la capa de gel se cubre con una solución de engarce, que permite que este se difunda lentamente en el gel, esto permite la nucleación de MOF en la interfaz del sustrato. Por lo tanto, con este método, cerca de la superficie se obtiene una alta concentración de iones metálicos, permitiendo a una alta tasa de nucleación heterogénea del MOF y, en poco tiempo al crecimiento de la película [9].

### ***Deposición controlada de cristales en una superficie***

Ameloot y cols. [167], propusieron este método que se basa en la mezcla de precursores en un disolvente apropiado para formar "disoluciones transparentes", es decir, disoluciones a partir de las cuales no precipita MOF a temperatura ambiente. El MOF se obtiene, cuando el disolvente se evapora de esas disoluciones [167]. El modelado de los cristallitos de MOF se logró colocando un sello entintado con una solución precursora en contacto con una superficie. De tal manera, se observan cristales con orientación cristalográfica preferencial a lo largo del eje (111), independiente de la naturaleza del sustrato. Este resultado muestra que el confinamiento en lugar de la funcionalización del sustrato es capaz de orientar el crecimiento.

### ***Crecimiento sembrado***

Denominado también "crecimiento secundario", es un método común en la fabricación de películas de zeolita [167]. Debido a que la densidad de nucleación heterogénea de muchos MOF es baja en soportes cerámicos porosos, el método se ha vuelto más popular para la fabricación de películas delgadas de MOF. El método requiere de dos pasos: preparación y deposición de semillas seguido de crecimiento en una película. El paso de crecimiento secundario a menudo se realiza en condiciones solvotermales.

### ***Nanocristales de MOF***

Se redispersan en un disolvente para producir una disolución coloidal que se deposita sobre el sustrato. Algunas de las vías reportadas para el depósito consisten en el frotamiento de las semillas de cristal, recubrimiento por goteo o caída o siembra térmica. Un problema frecuente es la falta de adhesión entre las semillas y el sustrato. Algunas veces las semillas no son realmente estables en la solución utilizada para el crecimiento secundario y se disuelven o disocian del sustrato. Se necesita un pre-tratamiento del soporte usando reactivos para siembra o grupos funcionales orgánicos [171].

### ***Partículas que no son de MOF como semillas***

Falcaro y cols. [172], desarrollaron un método novedoso para la fabricación de semillas para el posterior crecimiento de MOF. Se prepara una disolución de crecimiento de síntesis de MOF en presencia de un tensoactivo, precipitándose rápidamente y actuando como semillas de nucleación heterogénea para cristales de MOF. Estas semillas pueden usarse dispersas en una disolución o unidas a una superficie. Las semillas que caen sobre superficies de óxido planas (como alúmina o sílice) y también sobre sustratos estampados inducen el crecimiento de MOF en las superficies en forma de grandes cristales intercalados.

### ***Películas delgadas de MOF como capas de semillas***

Las capas delgadas de MOF también pueden usarse como capas de siembra para hacer crecer películas más gruesas de MOF. Yusenko y cols. [173], construyeron una película mediante

la dosificación gradual de reactivos (método ya mencionado anteriormente) y la usaron como capa de siembra para un paso de crecimiento secundario. Este último paso se realizó en una disolución típica de condiciones solvotermales obteniendo una película más homogénea y continua que retenía la orientación cristalográfica de la capa de siembra.

### 2.2.2.3 Síntesis interfacial

Tiene lugar en la interfase entre dos disoluciones inmiscibles o en la interfaz aire-líquido a través de la autocoordinación de iones metálicos y ligandos orgánicos, dando la formación de películas delgadas de MOF independientes.

#### *Interfase líquido-líquido*

Ameloot y cols. [174], reportaron este método por primera vez. Los dos disolventes de diferente solubilidad orgánicos e inorgánicos entran en contacto y la cristalización tiene lugar solo en la interfaz líquido-líquido, dando como resultado la formación de una película delgada de MOF uniforme y autónoma [175].

#### *Interfase aire-líquido*

La interfaz aire-líquido ofrece una plataforma excelente para ensamblar nanohojas de MOF bidimensionales (2D) [176]. Makiura y sus cols. [160], informaron que, en este enfoque, la construcción molecular se preorienta en la superficie del agua esparciendo una disolución etanólica en una subfase de agua. En un segundo paso, los nodos metálicos presentes en la subfase de agua coordinan a los enlazadores moleculares, iniciando así la formación de MOF.

### 2.2.2.4 Ensamblaje modular *bottom-up* (BMA)

Otsubo y cols. [177], establecieron la fabricación de abajo hacia arriba a temperatura ambiente de películas delgadas de MOF orientada preferencialmente sobre una superficie sólida (NAFS-1), que consta de unidades de construcción de iones metálicos (metaloporfirina). La construcción de NAFS-1 se logró mediante la integración no convencional en forma modular de una técnica de crecimiento capa por capa junto con el método Langmuir-Blodgett (LB).

### 2.2.2.5 Heteroepitaxia sembrada con sustrato (SSH)

Este método difiere del crecimiento de LPE por el uso directo de un sustrato sólido como fuente de metal. En el método LPE, en cambio, ambos reactivos (nodos que contienen metales y enlazadores orgánicos) están como una disolución [157]. Zhao y cols. [178], reportaron por primera vez este método para nanocristales (NCs) de Ag recubiertos con un óxido de metal fino, mediante deposición de capa atómica (ALD, *atomic layer deposition*). Se inicia simplemente sumergiendo los nanocristales recubiertos de óxido en una solución de ligandos orgánicos y la reacción del bloque de construcción molecular con los iones metálicos del sustrato de óxido permiten la formación de películas delgadas de MOF.

### 2.2.2.6 Métodos electroquímicos

Se han descrito tres enfoques mediante métodos electroquímicos: (i) deposición catódica, (ii) deposición electroforética y (iii) deposición anódica.

#### (i) *Deposición anódica*

Se utiliza un electrodo metálico disolviendo electroquímicamente ánodos metálicos gracias a la diferencia de potencial aplicada. Mueller y cols. [179] describieron que los iones metálicos generados electroquímicamente reaccionan con los ligandos orgánicos contenidos en el electrólito, de manera que las películas delgadas de MOF crecen en el ánodo.

#### (ii) *Deposición electroforética (EPD)*

El proceso de EPD ha sido aplicado con éxito por Hod y cols. [180]. En este proceso, dos electrodos conductores se sumergen en disoluciones que contienen partículas de MOF cargadas en la superficie. Cuando se aplica un voltaje entre los dos electrodos, el campo eléctrico creado impulsa las partículas de MOF hacia el electrodo con carga opuesta, lo que conduce a la formación de películas delgadas de MOF.

#### (iii) *Deposición catódica*

Fue desarrollada por Dinca y cols. [181]. En este proceso, los electrodos inertes (WE, electrodo de trabajo; CE, contraelectrodo) se utilizan como separadores químicamente inertes, actuando solo como fuentes de electrones. Se genera una región alcalina local cerca del cátodo donde se desprotonan los ligandos orgánicos. Luego estos reaccionan con precursores metálicos en disolución e inducen la cristalización de partículas de MOF en la superficie del cátodo, permitiendo la formación de películas delgadas de MOF.

### 2.2.2.7 Fabricación al vacío de películas delgadas de MOF

La *deposición química en fase de vapor (CVD)* de películas y recubrimientos implica la adsorción y posterior reacción química de los precursores en fase gas sobre la superficie de un sustrato. Se pueden producir revestimientos con dimensiones estrictamente controladas en superficies curvas o internas, por ejemplo, el interior de tubos [159]. El enfoque de CVD empleado en este trabajo consistió en dos pasos: la deposición de óxido metálico, seguida por un paso de reacción vapor-sólido.

#### *Deposición de capa atómica (ALD)*

ALD [182] es también una técnica de deposición de película delgada en fase gaseosa, pero, a diferencia de la CVD, utiliza reacciones superficiales "autolimitadas" que controlan mejor el espesor de la película. La técnica se basa en reacciones secuenciales de gas en la superficie de autosaturación. Consta de dos pasos secuenciales: (1) deposición de una monocapa de precursores de metales volátiles sobre el sustrato, y (2) posterior deposición de la segunda capa de orgánicos volátiles enlazadores. La repetición de los pasos (1) y (2) permite que las películas delgadas crezcan hasta alcanzar el espesor deseado.



#### **2.2.2.8 Otros métodos**

##### *Spin coating*

El recubrimiento por centrifugado es un procedimiento desarrollado donde el flujo básico es un drenaje radial inestable en el que las fuerzas centrífugas y viscosas compiten tanto que el líquido ordinario (newtoniano) de viscosidad constante tiende a una película uniforme que crece cada vez más lentamente. El espesor y la uniformidad, hoy teóricamente predecibles, son sensibles a la velocidad, a la concentración, a las condiciones del gas y a la reología del líquido solidificador [183].

##### *Electrohilado (electrospinning)*

Es una técnica relativamente simple que se puede adaptar para desarrollar recubrimientos superhidrófobos a partir de polímeros naturales y sintéticos [184]. El proceso de electrohilado se lleva a cabo mediante la aplicación de un campo eléctrico alto entre la jeringa que contiene la disolución de polímero viscoso y el sustrato conductor.

#### **2.2.3 Aplicaciones de los recubrimientos de MOF en forma de película delgada**

En la actualidad no se ha establecido un método particular de deposición de películas delgadas de MOF para una aplicación determinada. Las aplicaciones de películas delgadas de MOF aún no son un campo maduro, esta área de investigación está evolucionando rápidamente y están surgiendo nuevas aplicaciones no previstas anteriormente.

##### **2.2.3.1. Aplicaciones de detección**

La combinación única de las propiedades de los MOF los hace interesantes para aplicaciones como sensores. De hecho, grandes superficies específicas combinadas con un ajuste apropiado de la estructura de poros y la funcionalidad química sugieren que se podría lograr una alta sensibilidad y selectividad hacia el analito. Los mecanismos de transducción son varios, incluyendo luminiscencia, cambios en las propiedades ópticas o eléctricas, uso de micropalanca (*microcantilevers*) y uso de microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM). Esta última aplicación es objeto de estudio de la tesis, la cual se detalla en el apartado 2.3.5 (aplicación de ZIF como sensores).

##### **2.2.3.2 Membranas**

Estudios previos han demostrado que las películas delgadas de MOF tienen el notable potencial de utilizarse como membrana para separar moléculas pequeñas ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) o compuestos orgánicos volátiles (hidrocarburos, alcoholes, etc.) [185]. Esta aplicación se detallará en el apartado 2.4 (procesos de separación con membranas).

### **2.2.3.3 Separación de agua**

Se ha demostrado que los electrodos de película delgada basados en MOF exhiben un gran potencial para la separación de agua foto y/o electrocatalítica [186]. Para mejorar aún más el rendimiento foto y/o electrocatalítico de los catalizadores basados en MOF, se ha diseñado una amplia variedad de nodos y enlazadores novedosos. Estos enfoques incluyen: (i) integración de ligandos orgánicos  $\pi$ -conjugados en la estructura para prolongar el tiempo de recombinación electrón-agujero, (ii) incorporación de catalizadores moleculares, puntos cuánticos de semiconductores, nanopartículas metálicas, e iones metálicos delgadas MOF y (iii) fabricación de nanohojas ultrafinas de MOF 2D (UMOFN).

### **2.2.3.4 Fotovoltaica**

Se han presentado dos conceptos diferentes para los dispositivos fotovoltaicos (PV) basados en MOF: (i) la fabricación de un dispositivo fotovoltaico SURMOF similar a una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) [187] y (ii) un SURMOF PV en estado sólido [188].

Las películas delgadas MOF y SURMOF son muy adecuadas como capas fotoactivas, como se demostró para una amplia variedad de compuestos MOF [189]. Se cultivaron SURMOF homogéneos, monolíticos en sustratos conductores (FTO o  $\text{TiO}_2$  / FTO) utilizando el método LPE [190]. Además, Liu y cols. han ensamblado una serie de SURMOF a base de porfirinas preparadas mediante el enfoque LPE en dispositivos fotovoltaicos de estado sólido y similares a DSSC [191].

### **2.2.3.5 Reducción de $\text{CO}_2$**

Dos de las posibilidades más importantes para llevar a cabo las etapas de reacción multielectrónica endotérmica individuales requeridas para este proceso son la electrocatálisis y la fotocatalisis [157]. Se ha demostrado que los MOF que actúan como catalizadores eficaces para la reducción de dióxido de carbono pueden diseñarse de manera sencilla utilizando enlazadores orgánicos que contienen catalizadores moleculares bien establecidos [192]. La deposición de la película delgada de MOF sobre un electrodo conductor produce un dispositivo foto/electrocatalítico [186]. Estas películas presentan algunas ventajas como: (i) incluyen sitios catalíticos y una mejora de la concentración local de  $\text{CO}_2$  alrededor de los centros catalíticos activos dentro de las cavidades de los MOF. (ii) eliminación del proceso de desactivación, por agregación del catalizador altamente activo, (iii) separación de los catalizadores de la solución de reacción, y (iv) promoción de la separación de carga inducida por la luz [193].

### **2.2.3.6 Dispositivos electrónicos**

Stavila y cols. [194], utilizaron una película fina de MOF cultivada en la superficie de un dispositivo acústico utilizando el método capa por capa para la detección de hidrocarburos volátiles. En estas aplicaciones la presencia de contactos eléctricos es necesaria, la deposición de películas delgadas sobre sustratos conductores es indispensable. Los materiales electrónicos

basados en MOF activos se pueden fabricar para su uso en dispositivos de memoria: basado en MOF(memristor) o en transistores de efecto de campo (FET) basado en MOF.

### *Memristor*

Wang y cols. [195], informaron sobre la realización de un memristor basado en película delgada de MOF utilizando métodos litográficos. Yoon. y cols. [196], informaron que el rendimiento del dispositivo SURMOF es bastante diferente de un memristor basado en monocristal MOF respecto a la velocidad de conmutación, que es mucho mayor para las películas cristalinas de HKUST-1 preparadas por LPE.

### *Transistores de efecto de campo (FET)*

Wu y cols. [197] informaron sobre transistores de efecto de campo basados en MOF. Prepararon películas delgadas de MOF utilizando el método sintético interfacial (interfaz aire-líquido). Las capas de MOF resultantes con una conductividad a temperatura ambiente de  $40 \text{ S cm}^{-1}$  se transfirieron a un sustrato de oblea de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  mediante un proceso de estampación simple. Para realizar el FET, los electrodos superiores se depositaron mediante un proceso PVD, mientras que el sustrato sirvió como puerta.

### *Dieléctricos*

Se ha demostrado que la constante dieléctrica depende en gran medida de la forma de los MOF; es decir, los MOF de polvo de baja  $k$  se vuelven de alta  $k$  cuando existen en forma de películas delgadas de MOF. Cao y cols reportaron un dispositivo dieléctrico de alta  $k$  basado en una película delgada de MOF interpenetrado [198]. La película se preparó utilizando el método de deposición electroquímica (deposición anódica). Las excelentes propiedades dieléctricas, tanto de las películas delgadas de MOF como de las MOF en polvo, pueden explicarse bien debido a la gran densidad y la polarizabilidad total de las moléculas dentro de los materiales interpenetrados. El rendimiento superior de las películas delgadas MOF sobre los MOF en polvo se atribuye al fenómeno de relajación de la carga espacial de las moléculas huésped polares dentro de las películas delgadas MOF.

### *Termoeléctricos*

Erickson y cols. reportaron el primer dispositivo termoeléctrico basado en película delgada MOF [199]. Para su dispositivo de prueba de principio utilizaron el método de epitaxia en fase líquida para depositar [200]. El electrodo recubierto con SURMOF se sumergió luego parcialmente en una solución de TCNQ/metanol para cargar TCNQ (7,7,8,8 - tetracianoquinodimetano) en los poros de MOF, obteniendo así un dispositivo de película delgada TCNQ @  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  eléctricamente conductor.

### 2.2.3.7 Almacenamiento de energía mediante condensadores basados en MOF y baterías

#### *Superacacitador*

Estos dispositivos almacenan energía eléctrica en la doble capa electroquímica (EDL) formada por los iones de electrolito en la superficie del electrodo, o electroquímicamente mediante reacciones redox que involucran las regiones superficiales de los materiales del electrodo. Los primeros dispositivos de almacenamiento de energía basados en MOF fue informada por Sheberla y cols. [201], quienes fabricaron un electrodo de MOF conductor para construir un supercondensador estable con alta capacitancia de área. El recubrimiento de los electrodos del supercondensador se realizó presionando manualmente el polvo de  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  en una malla de Pt en un electrolito que consta de tetrafluoroborato de tetraetilamonio ( $\text{TEABF}_4$ ) y acetonitrilo (ACN). El excelente rendimiento del supercondensador se atribuye a la mejora en la capacitancia de doble capa del movimiento del electrolito dentro de los canales del MOF. También, Choi y cols. [202], estudiaron los MOF de nanocristales (nMOF) dopados con grafeno para aplicarse como materiales de electrodo para supercondensadores. La fabricación de películas de nMOF se produjo revistiendo por rotación una dispersión de nMOF/grafeno/hexano sobre los sustratos de Ti limpios. Luego, estos se ensamblaron en un supercondensador en forma de moneda con un separador (membranas separadoras de polipropileno monocapa) y un electrolito.

#### *Baterías*

Ke [203] y Wang [204], revisaron el uso de electrodos de película fina de MOF para baterías de Li, Li-S y Li- $\text{O}_2$ . Algunos electrodos de película delgada de MOF para baterías son: de iones dobles, la alcalina, la de flujo redox y la de iones de sodio [157]. Li y sus cols. [205] informaron que los electrodos MOF son electrocatalizadores para baterías de flujo redox acuosas de zinc-poliyoduro.. Los MOF en polvo ( $\text{MIL-125-NH}_2$ ,  $\text{UiO-66-CH}_3$ ) fueron depositados sobre fieltros de grafito (GF) usando un método de deposición basado en MOF en polvo. Aubrey y sus cols. [206] informaron sobre una batería de sodio basada en un MOF activo redox . En este caso, el recubrimiento de los electrodos de tela de carbono se llevó a cabo utilizando el método de fundición por gota aplicado a una suspensión de un MOF activo redox. Jiao y cols. [207], reportaron dispositivos híbridos de batería alcalina-supercondensador de alto rendimiento basados en un MOF en capas a base de Ni. Las nanohojas de Ni-MOF se sintetizaron utilizando  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y ácido p-benzenodicarboxílico como unidades de construcción en condiciones solvotermales. En este caso, el recubrimiento de los electrodos se logró mediante la fundición por gota de una suspensión de Ni-MOF, negro de humo y difluoruro de polivinilideno disuelto en N-metil-2-pirrolidinona sobre espuma de níquel. Se utilizó una lámina de platino como contraelectrodo, un electrodo de calomelanos saturado (SCE) fue el electrodo de referencia y el electrolito fue  $\text{KOH} / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

## 2.3. Adsorción de gases en sensores

### 2.3.1 Definición de sensor

Un sensor es un dispositivo que está capacitado para detectar acciones o estímulos externos y responder en consecuencia. Según la **Figura 2.13**, de forma habitual un sensor está constituido de: a) un *elemento de detección* (entrada) que es la parte sensible a la señal externa, y b) un *elemento transductor* que transforma esa interacción entre el elemento de detección y la perturbación externa en una señal que puede procesarse, transmitirse y/o almacenarse (salida). [208].



**Figura 2.13. Estructura genérica de un sensor [208]**

### 2.3.2 Clasificación y características de los sensores

Atendiendo a la señal de entrada se clasifican en [209]: (i) *sensores físicos*, para medir distancia, masa, temperatura, presión, etc. (ii) *sensores químicos* que miden sustancias químicas mediante respuestas químicas o físicas, y (iii) *biosensores* que miden sustancias químicas utilizando un elemento sensor biológico. Todos estos dispositivos deben estar conectados a un transductor de algún tipo, para que se produzca una respuesta visiblemente observable.

Un *sensor físico*, es un dispositivo que detecta o mide una propiedad física y registra, indica o responde a ella. Un *sensor químico* es un dispositivo que transforma la información química, desde la concentración de un componente de muestra específico hasta el análisis de la composición total, en una señal analíticamente útil. Los *sensores* y *biosensores químicos* generalmente se ocupan de detectar y medir sustancias químicas particulares que pueden ser biológicas o no [209].

Una clasificación de acuerdo a los principios de funcionamiento de transducción de señales [209] (no están de acuerdo con el efecto primario sino con el método utilizado para medir el efecto). Resultan los siguientes grupos de sensores: (i) *Sensores ópticos*, seguimiento de absorbancia, reflectancia, luminiscencia, fluorescencia, índice de refracción, efecto optotérmico y dispersión de luz. (ii) *Sensores electroquímicos*, entre ellos dispositivos voltamétricos y potenciométricos, transistor de efecto de campo sensibilizado químicamente (CHEMFET, *chemically sensitized field effect transistor*) y (iii) sensores potenciométricos de electrolito sólido de gas (iv) *Sensores eléctricos*, incluidos aquellos con semiconductores orgánicos y de óxido metálico, así como sensores de conductividad electrolítica. (v) *Sensores sensibles a la masa*, es decir, dispositivos piezoeléctricos y aquellos basados en ondas acústicas de superficie. (vi)

*Sensores magnéticos* (principalmente de oxígeno) basados en propiedades de gas paramagnéticas. (vii) *Sensores termométricos* basados en la medición del efecto de calor de una reacción química específica o adsorción que involucra al analito. Otros sensores son los principalmente basados en emisión o absorción de radiación [12].

Otra base para la clasificación de los sensores químicos puede ser según el modo de aplicación, por ejemplo, sensores destinados a su uso *in vivo*, o sensores para la monitorización de procesos, etc. Es posible utilizar varias clasificaciones siempre que se basen en principios claramente definidos y dispuestos lógicamente.

Los *biosensores*, se basan en general a los sensores químicos. También pueden diferenciarse según la biología elementos utilizados en el receptor. Estos pueden ser: organismos, tejidos, células, orgánulos, membranas, enzimas, anticuerpos, etc. Los biosensores pueden tener varios sistemas enzimáticos acoplados que sirven para la amplificación de la señal. Se pueden combinar varios sensores en conjuntos que a menudo se denominan *multisensores*.

En esta tesis doctoral se han empleados los sensores químicos de gas. Estos son dispositivos que detectan moléculas de gas y producen una señal eléctrica de acuerdo con la calidad y/o cantidad del gas presente. Las características más importantes para optimizar el rendimiento y la utilidad de los sensores químicos específicamente son la sensibilidad, la selectividad, el tiempo de respuesta, la estabilidad de los materiales y la reutilización [124].

- La *sensibilidad* es el cambio en la señal que se mide por unidad del estímulo que la provoca, es decir, la pendiente de un gráfico de calibración. Para el caso de los sensores másicos de gases tipo micropalanca, donde se mide la concentración de analito mediante el cambio en su frecuencia de resonancia, la sensibilidad sería el cambio de frecuencia por unidad de concentración del analito y se podría expresar en  $\text{Hz/ppmv}$  o unidad analógica de  $[\text{frecuencia}] \cdot [\text{concentración}]^{-1}$ .
- El *límite de detección* es el valor de concentración mínimo del analito que puede ser detectada por el sensor en condiciones definidas. Los procedimientos para la evaluación del límite de detección dependen del tipo de sensor considerado [124].
- El *rango dinámico* es el rango de concentración entre el límite de detección y la concentración límite superior.
- La *selectividad*, es la capacidad para detectar un estímulo. Es la expresión de si un sensor responde selectivamente a un grupo de analitos o incluso específicamente a un solo analito ( la presencia de un determinado gas, por ejemplo), sin verse afectado por la existencia de otros gases interferentes en el medio.
- La *linealidad* es la desviación relativa de una gráfica de calibración determinada experimentalmente de una línea recta ideal. Por lo general, los valores de linealidad se especifican para un rango de concentración definido.

- La *resolución* es la diferencia de concentración más baja que se puede distinguir cuando la composición se varía continuamente. Este parámetro es importante principalmente para detectores en corrientes de agua.
- El *tiempo de respuesta* se define como el tiempo que tarda un sensor en llegar a un porcentaje determinado de la señal máxima medible cuando este se expone a una intensidad constante de estímulo, por ejemplo, a una concentración determinada de un gas dado.
- La *histéresis* es la diferencia máxima en la salida cuando se acerca al valor con: i) un aumento y ii) un intervalo de concentración de analito decreciente. Se da como porcentaje de la producción a gran escala.
- La *estabilidad* es la capacidad del sensor para mantener su rendimiento durante un cierto período de tiempo. Como medida de estabilidad, se utilizan valores de deriva, por ejemplo la variación de la señal para concentración cero. De esta manera la calidad de la respuesta vendrá determinada por la *deriva* y el *ruido* de la señal.
- La *deriva* es el desvío de la trayectoria real de la señal con respecto al tiempo y suele estar influenciada por alguna otra variable que no es objeto de medida, pero a la cual el transductor también es sensible, como por ejemplo la temperatura (deriva térmica). La *deriva* puede ser fácilmente eliminada restando a la señal obtenida la señal de referencia. Por otro lado, el *ruido* es la fluctuación aleatoria que sufre la señal debido a las perturbaciones registradas, como por ejemplo en procesos de adsorción-desorción del analito que harán que la señal fluctúe debido al equilibrio físico-químico producido en el sensor.
- El *ciclo de vida* es el período de tiempo durante el cual funcionará el sensor. El tiempo máximo de almacenamiento (vida útil) debe distinguirse de la vida útil máxima. Este último puede especificarse para funcionamiento continuo o para ciclos repetidos de encendido y apagado.

### 2.3.3 Sensores máscicos resonadores-micropalancas

Dentro de esta familia de sensores máscicos resonadores se encuentran las microbalanzas de cuarzo (*QCM*, *quartz cristal microbalance*) utilizados en la presente tesis. Se basan en el efecto piezoeléctrico del cuarzo. Cuando el cristal de cuarzo se somete a un campo eléctrico la estructura interna se deforma. Al aplicar una corriente alterna a los electrodos dibujados en ambas caras de un cristal se deposita una masa y la frecuencia disminuye, siendo esta variación de la frecuencia proporcional a la masa depositada por medio de la ecuación de Sauerbrey [210].

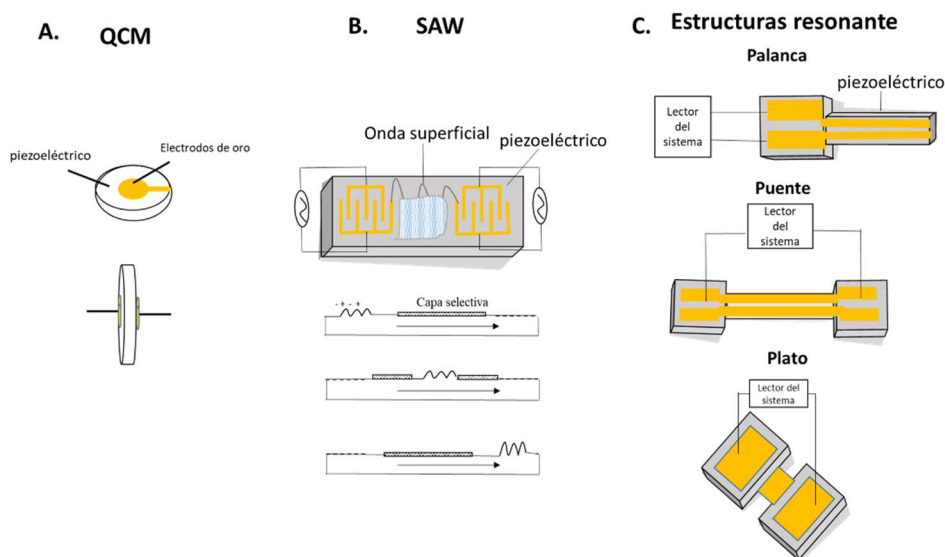
$$\Delta f = -Cf \cdot \Delta m$$

**Ecuación 2.1**

Los sensores de onda acústica (*SAW*, *surface acoustic wave*) constituyen otro tipo de sensor máscico ampliamente utilizado y que también consisten en un cristal piezoeléctrico sobre el que se sitúa un transductor interdigitado. Este genera una onda superficial a una frecuencia y es detectado por otro transductor similar enfrentado que mide la variación de la onda (en desfase) y

amplitud que se propaga debido a la interacción con el medio donde se encuentra presente el gas a detectar.

Por último, dentro de la familia se encuentran los sensores basados en estructuras resonantes que pueden ser del tipo palanca (también llamados voladizo o viga) en la que un extremo está anclado a la estructura y otro libre, tipo puente o cuerda con los dos extremos anclados, y tipo plato o disco, con varios anclajes donde el movimiento resonante siempre es el mismo plano. **La Figura 2.14** muestra un esquema con los tres tipos de resonadores másicos.



**Figura 2.14.** Esquema de tres tipos de resonadores másicos [211].

### 2.3.4 Principio de transducción

A partir de los estudios de Thundat y cols. [212] muchos otros grupos, entre los que destacan Lang y cols. [213, 214] y Boissen y cols. [215] comienzan a interesarse por el uso de micropalanca como sensores. Es aquí donde se aborda el hecho de que estos dispositivos responden a estímulos exteriores de muy diversa naturaleza (como, por ejemplo, cambio de masa, temperatura, cambios electromagnéticos, presión, etc.) observándose que las resoluciones que se alcanzan son muy elevadas comparadas con estructuras macroscópicas.

Los modos operación de un sensor basado en micropalanca son tres y se centran en monitorizar el cambio de estrés superficial, el estrés de la estructura o cambio de masa de la misma.

#### *El primer modo de funcionamiento*

**La Figura 2.15(A)** se basa en medir la deflexión estática de la micropalanca. La flexión de la viga está relacionada con la diferencia en la tensión superficial de ambas caras de la estructura generada como consecuencia de interacciones entre la cara funcionalizada de la palanca y el analito adsorbido sobre ella [216].

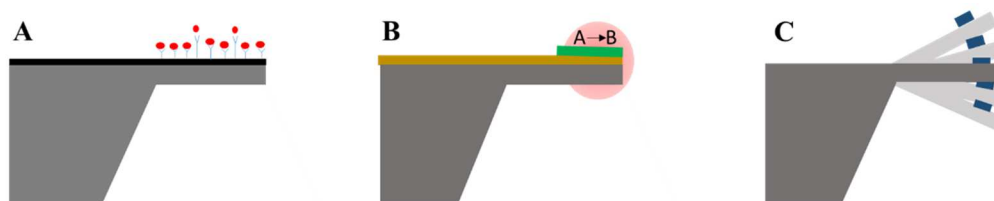


*El segundo modo de funcionamiento*

La **Figura 2.15(B)**, al igual que en el primero, mide la deflexión estática de la estructura. En este caso la estructura está formada por dos materiales de propiedades distintas (estructura bicapa). De esta forma, los cambios de temperatura, humedad u otra variable que afecte a sus propiedades físicas genera un estrés tensional en la estructura que provoca un cambio en la curvatura de la palanca [217].

*El tercer modo de operación*

La **Figura 2.15(C)** es un modo dinámico en el que la estructura resuena a su frecuencia natural de resonancia. Esta frecuencia depende, entre otros factores, de la masa de la micropalanca y disminuye a medida que la masa aumenta. Por lo tanto, a partir de este cambio de frecuencia observado es posible medir la masa depositada. En este tercer modo de trabajo se basan los sensores de masa resonantes que han sido estudiados en esta tesis [218].



**Figure 2.15.** Esquema de los tres modos de funcionamiento de un sensor basado en micropalanca: (A) las moléculas adsorbidas en una de las caras causan un cambio en la tensión superficial que hace que la estructura se refleje, (B) los cambios en las propiedades masivas del material se pueden utilizar para detectar cambios de temperatura causados por una reacción química de moléculas adsorbidas en la superficie, y (C) los cambios de masa son registrados por medir los cambios en la frecuencia de resonancia de la micropalanca. Adaptado con permiso de la editorial IOP Publishing Ltda, Rep. Prog. Phys. 74 036101.DOI: 10.1088/0034-4885/74/3/036101. Copyright 2011. Anja Boisen y cols. [215].

### 2.3.5 Aplicaciones de los ZIF como sensores

En comparación con los materiales de sensores comercializados, los ZIF tienen el potencial de satisfacer los retos de selectividad y reutilización [3] como materiales sensores quimioselectivos con una amplia gama de fiabilidad química [219].

Las variaciones de las *propiedades ópticas* (color, índice de refracción, etc.) se usan comúnmente en el campo de detección, demostrando que el color aparente de una película ZIF puede determinarse por sus propiedades de interferencia. En la mayoría de los trabajos, el MOF se ha utilizado como un sensor en sí mismo que absorbe el analito y proporciona una respuesta detectable [220]. Kreno y cols. [3] han demostrado cómo se puede acoplar un MOF con un dispositivo sensor no selectivo ya existente para mejorar su selectividad. La ventaja significativa de este método es su versatilidad: no es específico para un solo MOF o para un solo analito. Se podrían construir fácilmente diferentes dispositivos de detección para diferentes gases utilizando otros MOF que son selectivos para otros analitos.

Atendiendo a la intensidad de *luminiscencia*, cabe mencionar que el ZIF-8 se ha estudiado como una sonda luminiscente con sensibilidad multifunción para detectar iones metálicos y moléculas pequeñas [221, 222]. Además, los materiales tipo ZIF también se han utilizado *en dispositivos electrónicos* [223]. Por ejemplo, se afirmó que el ZIF-8 era un candidato prometedor para sustituir futuros dieléctricos de bajo  $k$  en microelectrónica [223]. Liu y cols. [224] demostraron la posibilidad de utilizar películas MOF como sensores capacitivos de humedad.

También se han considerado otras aplicaciones para detectar cambios dentro de *películas delgadas de MOF*, como es el *recubrimiento de la superficie de un QCM*. Este enfoque es un método fiable y muy simple. El electrodo de QCM típico consiste en un disco de cuarzo con un diámetro de 15 mm y un espesor de 1 mm. Los electrodos estándar provistos por el fabricante están recubiertos en ambos lados con electrodos de oro. Existen varios métodos descritos previamente en la sección 2.2.2 que son compatibles con los sustratos de QCM cuando tienen lugar a baja temperatura. Después de que un sustrato de QCM se recubra adecuadamente, la adsorción y desorción de las moléculas se puede monitorear fácilmente registrando el cambio en la frecuencia de oscilación del sustrato; que se traduce en una captación de masa utilizando la ecuación de Sauerbrey [225] y se relaciona con la masa de la película vacía.

Biemmi y cols. [226] realizaron el primer estudio detallado de la absorción de agua en una película de HKUST-1 cultivada directamente en electrodos QCM de oro modificados con SAM en la configuración de QCM y expuestos a diferentes concentraciones de vapor de agua. Ameloot y cols. [227] han demostrado la posibilidad de usar recubrimientos de MOF sintetizados electroquímicamente integrados con dispositivos QCM para monitorear la adsorción de vapor de agua en una película delgada de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ . La calidad estructural de las películas delgadas de MOF desarrolladas en el sustrato QCM se verificó mediante mediciones de XRD.

Por su parte, Hupp y cols. [153] demostraron por primera vez el uso de ZIF-8 sobre QCM como material de detección mediante la construcción de un dispositivo Fabry-Pérot basado en ZIF-8 como sensor selectivo para vapores químicos y gases. Teniendo en cuenta estos estudios previos, en el capítulo 4 de esta tesis se detalla un estudio empleando la técnica sencilla de *dip-coating* para cubrir el QCM previamente funcionalizado en una solución de ZIF recién preparados, que permite la determinación de sus propiedades de adsorción.

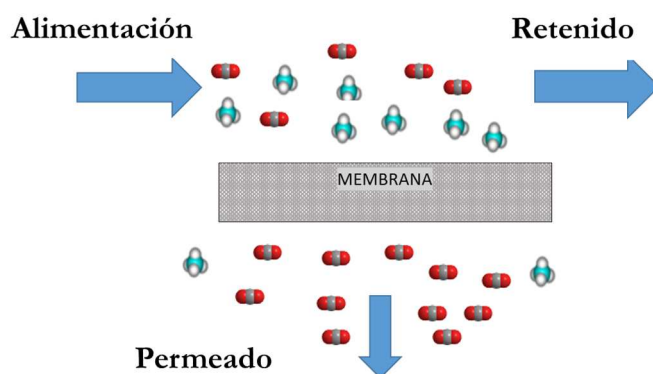
## **2.4 Procesos de separación con membranas**

### **2.4.1 Tecnología de membranas: definición y clasificación**

Una definición comúnmente aceptada es la siguiente: “*una membrana es una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella*”. Se suele añadir a esta definición la idea de que la membrana actúa gracias a un gradiente de propiedad (presión, concentración, potencial

eléctrico). Teóricamente incluyen una corriente de entrada (la alimentación) y dos corrientes de salida (fase de retenido-parte rechazada o permeado-parte que atraviesa) y un elemento separador (membrana semipermeable). (Ver **Figura 2.16**) Esta separación es selectiva debido a la diferente composición de los componentes que atraviesan tal membrana. Sin embargo, la creciente complejidad de las operaciones que necesitan un tratamiento de separación hace que los procesos de membranas sean más complejos [228].

Algunas *ventajas* del empleo de membranas frente a otros procesos de separación tradicionales, como puede ser la destilación criogénica y la absorción, entre otros, son [229]: *i*) la separación se realiza de forma continua, *ii*) el consumo de energía es pequeño, *iii*) los procesos son fácilmente combinables con otros procesos de separación, *iv*) el escalado de los procesos es sencillo, y *v*) las propiedades de las membranas son ajustables. Sin embargo, estas ventajas son generales, pero no son estrictamente compartidas por todos y cada uno los procesos que utilizan membranas. Científicamente, la ventaja más interesante de las membranas es la posibilidad de diseñar materiales y procesos para una aplicación concreta jugando con la amplia variedad de materias primas y configuraciones disponibles. Sin embargo, algunas de las principales *dificultades* son: el bloqueo de la membrana por polarización por concentración o ensuciamiento, la corta vida media y baja selectividad [228].

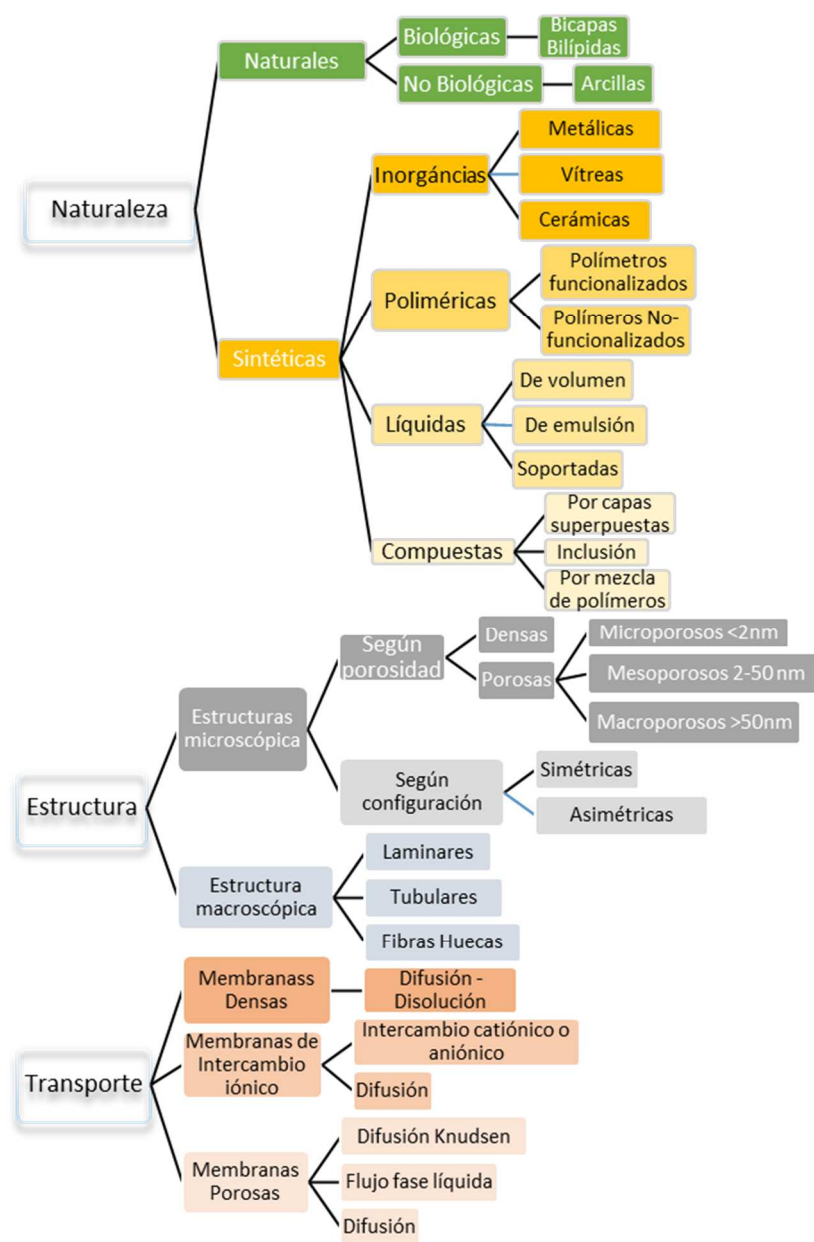


**Figura. 2.16.** Esquema del funcionamiento de una membrana con sus componentes: alimentación, retenido y permeado.

### Clasificación de Membranas

Algunos de los criterios de clasificación más habituales son *la naturaleza, la estructura o el mecanismo de transferencia*, tal y como se puede observar en el resumen general presentado en la **Figura 2.17** [230]. Existen distintas maneras de clasificar las membranas según el aspecto que se considere. Por su *naturaleza* sintética, pueden ser inorgánicas (metálicas o cerámicas), poliméricas, líquidas (por ejemplo, membranas de líquido iónico) o compuestas. Entre las compuestas podemos distinguir, según su *configuración*, entre las de matriz mixta (MMM) o las soportadas, en sus respectivas combinaciones con materiales porosos. Otras clasificaciones, según

la *estructura y forma*, distinguen entre membranas simétricas o asimétricas (incluyendo las de capa fina), porosas o densas y planas o tubulares.

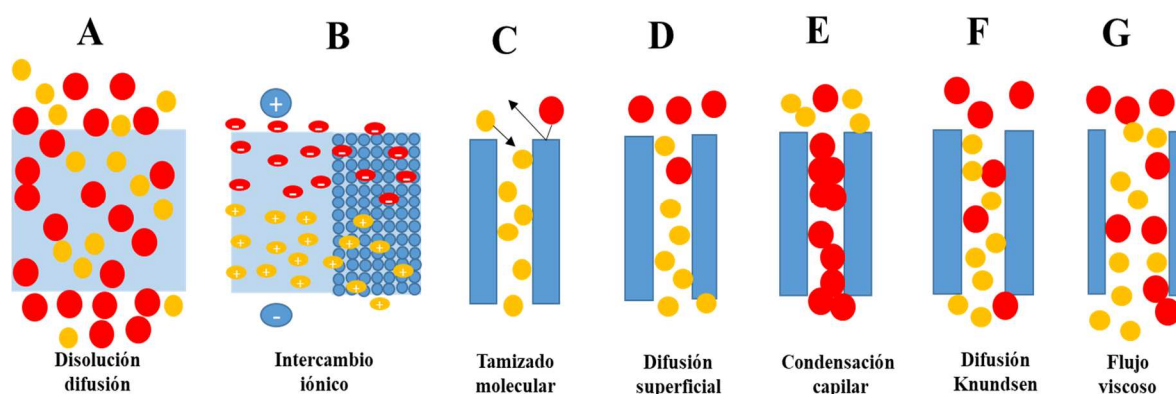


**Figura 2.17. Clasificación de las membranas en función de los criterios: naturaleza, estructura y tipo de transporte que realizan [230].**

#### 2.4.2 Mecanismos de transporte a través de las membranas

Los mecanismos de transporte de materia que tienen lugar en una membrana están influenciados por las condiciones de operación: presión, temperatura de trabajo, características; composición, estructura y su porosidad así, como por las propiedades de las moléculas que se separan como peso molecular, diámetro cinético polaridad y entalpía de adsorción. En membranas densas de polímero el mecanismo de separación se basa en la disolución y difusión a través del polímero. De acuerdo con el mecanismo de disolución-difusión, la selectividad está determinada

por dos factores: primero, la *solubilidad* de los componentes, que depende de la interacción de la matriz polimérica y el componente a separar, y el segundo, la *difusividad*, que se rige principalmente por el diámetro de los componentes a separar, pero también por la movilidad de las cadenas poliméricas [231]. Cuando el enfoque se centra en los MOF que actúan como materiales de membrana para separaciones (principalmente para separaciones de gases), la separación de una mezcla está dominada principalmente por uno (o más) de cinco mecanismos de separación: (i) tamizado molecular, (ii) difusión tipo Knudsen, (iii) difusión superficial, (iv) disolución-difusión y (v) condensación capilar (Ver **Figura 2.18**). Estos mecanismos no son exclusivos de los MOF sino que también participan de ellos las zeolitas, COF (*covalent organic framework*), sílices micro y mesoporosas, etc.



**Figura 2.18.** *Mecanismos de transferencia de materia a través de una membrana [232].*

En el caso de las membranas utilizadas en esta tesis doctoral, donde se combinan matrices poliméricas con materiales inorgánicos o metal-orgánicos porosos, el transporte de las moléculas se deberá a una combinación de los siguientes mecanismos: disolución- difusión, tamizado molecular, difusión Knudsen, difusión superficial. En el modelo de *disolución-difusión*, las moléculas que permean se disuelven primero en el material de la membrana y luego se difunden a través de la misma por una fuerza impulsora que consiste en un gradiente de concentración. Los gases que permean se separan debido a las diferencias en las solubilidades de los materiales en la membrana y las diferencias en las velocidades a las que los materiales se difunden a través de la membrana.

El siguiente modelo es el de *tamizado molecular*, en el cual los gases permeantes son transportados por *flujo convectivo* impulsado por presión a través de pequeños poros. La separación se produce porque uno de los permeantes se retiene en los poros de la membrana a través de los cuales se difunden otros gases permeantes [232].

La *difusión Knudsen* se produce cuando el tamaño de poro de la membrana es del orden del recorrido libre medio de las moléculas, entrando en juego las diferentes interacciones energéticas de las moléculas de distintos pesos moleculares al chocar con las paredes de los poros

(Figura 2.18F). Para mezclas gaseosas, donde las moléculas más ligeras difundirán más rápidamente, la separación Knudsen se calculará a partir de la siguiente fórmula ( ver Ecuación 2.2), donde  $M$  es el peso molecular,  $i$  la molécula de gas más ligera y  $j$  la molécula de gas más pesada:

$$\alpha_{i,j} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

La *Difusión superficial* está relacionada con las propiedades de adsorción. Tiene lugar cuando uno de los componentes a separar se adsorbe de forma preferencial en los poros de la membrana, produciéndose una difusión a través de los centros de adsorción. La selectividad que proporcionan estos materiales se debe a que las moléculas de la especie adsorbida tienden a bloquear total o parcialmente la entrada de otras moléculas a los poros de la membrana.

Además de estos mecanismos de transporte mencionados, cabe señalar otros como el transporte activado a través de los microporos del MOF, que es típico de este tipo de membranas en combinación con el tamizado molecular, afectado por la presencia de defectos en las capas selectivas [233], y la condensación capilar, un caso especial dentro de la difusión superficial cuando el adsorbato forma múltiples capas.

#### 2.4.3 Preparación de la membrana

Las *membranas poliméricas*, homogéneas densas generalmente se preparan a partir de la disolución polimérica por evaporación del disolvente o por extrusión del polímero fundido. Sin embargo, las membranas densas y homogéneas solo tienen un significado práctico cuando los polímeros son altamente permeables. La mayoría de las membranas actualmente disponibles son porosas o consisten en una capa superior densa sobre una estructura porosa. La preparación de estructuras de membrana con tamaño de poro controlado implica el uso de varias técnicas, algunas de las cuales fueron mencionadas en el apartado 2.2.2.

Las *membranas simétricas*, densas o porosas se forman generalmente por *casting* (volcado) y evaporación del disolvente. El proceso comienza con la disolución del polímero en un disolvente adecuado para obtener la denominada “*disolución de casting*”. Una vez obtenida una disolución homogénea, esta se vierte sobre una superficie completamente plana y nivelada y se extiende para formar una lámina, dejando tras ello evaporar el disolvente. Este proceso también se puede utilizar para obtener membranas soportadas.

Las *membranas asimétricas*, se suelen fabricar mediante *inversión de fases*, un proceso desarrollado en los años 60 por Loeb y Sourirajan. [234]. Esta técnica comienza, como en el caso anterior, por la disolución del polímero y el volcado para formar una lámina, pero en lugar de dejar evaporar el disolvente, la membrana se sumerge en un baño de coagulación constituido por un no-disolvente, normalmente agua. Esto produce la precipitación rápida de la película desde la

superficie superior hacia abajo debido a la absorción de agua y la pérdida de disolvente, formándose dos fases: una fase sólida rica en polímero que forma la matriz de la membrana y una fase líquida pobre en polímero que forma los poros de la membrana [232]. La superficie superior de la película precipita rápidamente, formándose una capa fina densa y selectiva. Esta capa densa actúa como barrera disminuyendo la entrada de agua en las capas más interiores (disolución de polímero subyacente), que precipita mucho más lentamente y forma un sustrato más poroso. En esta tesis también se desarrollaron otros procesos tales como la *polimerización interfacial*, *el fundido* y *recubrimiento de compuestos multicapa*.

#### **2.4.4 Métodos de fabricación de membranas soportadas de MOF**

Las membranas soportadas de zeolitas y otros materiales análogos se fabrican en general siguiendo el método solvothermal ya descrito (apartado 2.2.2) [235]. Los métodos de fabricación de membranas continuas de MOF, por sus síntesis en condiciones más suaves, ofrecen alternativas más versátiles, en función del sentido en el que difunden los reactivos en este caso, ión metálico (precursor inorgánico) y ligando orgánico entre sí, lo cual es a menudo dependiente del tipo de soporte y su porosidad [92, 236]. Cuando se realiza la síntesis de la membrana sobre algún soporte, es posible vincular la capa de cristales y la superficie del soporte mediante la interacción química, donde el soporte participa en la reacción para generar la capa de cristales [237].

Por otro lado, en el apartado 2.4.5.3.3 y en el capítulo 3 de esta tesis se detalla específicamente una metodología para fabricación de membranas nanocompuestas de película delgada (TFN) empleando la ya mencionada técnica de dip-coating. Estas membranas se aplicaron en nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN) metanol-colorante. Además, en el apartado 2.4.6.3.5 y en el anexo 1 de esta tesis, se estudia una propuesta inicial de fabricación de membranas prensadas con nanopartículas ZIF-8 que pueden ser empleadas para separación de gases.

#### **2.4.5 Nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN)**

##### **2.4.5.1 Conceptos básicos en OSN**

El término nanofiltración se propuso por primera vez en 1984 para resolver el problema de terminología para un proceso selectivo de ósmosis inversa que permite que los solutos iónicos en el agua de alimentación penetren a través de una membrana [238]. Una forma particular de nanofiltración es la nanofiltración con disolventes orgánicos (OSN) [239], conocida alternativamente como nanofiltración resistente a disolventes (SRNF) o nanofiltración organófila. [240]. La OSN es un proceso de separación sostenible y eficiente en el uso de la energía que permite la separación de mezclas orgánicas simplemente aplicando un gradiente de presión sobre la membrana [241].

Se han propuesto una gran variedad de aplicaciones en diferentes tipos de industrias, incluida la refinación. La primera aplicación de membranas, por ejemplo, a sistemas no acuosos fue informada por Sourirajan [242] en 1964 para la separación de disolventes hidrocarbonados utilizando una membrana de acetato de celulosa, y Loeb mencionó separaciones de disolventes impulsadas por presión en 1965 [243]. Sourirajan y cols. continuaron el trabajo en la separación de mezclas de disolventes orgánicos que utilizan membranas de acetato de celulosa durante casi dos décadas [244]. El tratamiento de disolventes orgánicos también se utilizaba en la industria alimentaria, síntesis química fina, farmacéutica y petroquímica. El mayor éxito a escala industrial se realizó con el reciclado de solventes en la producción de aceite lubricante, denominado como proceso MAX-DEWAX [245].

Los principales problemas relacionados con el desarrollo de los procesos de membrana para OSN son: (i) la robustez de los materiales de membrana en solventes orgánicos, en condiciones de ácidos fuertes y básicas, y durante la preparación del módulo; (ii) la robustez de los materiales de membrana hacia la hinchazón y la lixiviación; (iii) la falta de "membranas multipropósito", que puede ser un requisito previo para muchos clientes dados los precios actuales de membrana/módulo; (iv) la selectividad de la membrana para separaciones moleculares difíciles, como en el caso de mezclas de productos principales e impurezas con un tamaño molecular similar o para mezclas de isómeros; (v) la capacidad de describir/predecir el desempeño de la nanofiltración mediante herramientas de modelado y llevar a cabo el diseño del proceso; y (vi) la necesidad de inversión de capital para instalar nuevas plantas de nanofiltración. Al respecto, existe la mejora del rendimiento de la nanofiltración, en términos de materiales de membrana, comprensión fundamental y desarrollo de procesos, que permite la selección de las condiciones de trabajo óptimas necesarias para mejorar la competitividad de la tecnología OSN y estimular a las industrias química y farmacéutica a invertir en nuevas plantas de filtración.

#### 2.4.5.2 Parámetros que definen el rendimiento de una membrana OSN

El rendimiento de la membrana generalmente se caracteriza por dos parámetros: flujo (o permeación) y rechazo (o selectividad). El flujo ( $F$ ) se define como el volumen ( $V$ ) de líquido que fluye a través de la membrana por unidad de área ( $A$ ) y por unidad de tiempo ( $t$ ), y generalmente, se expresa en términos de  $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , mientras que la permeación ( $Pm$ ) se normaliza con la presión aplicada ( $\Delta p$ ) y, por lo tanto, se expresa en términos de  $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ .

$$F = \frac{V}{A \cdot t} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$Pm = \frac{V}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad \text{Ecuación 2.4}$$



El rechazo ( $R_i$ ) se calcula en función de la concentración de soluto en el permeado,  $c_{i,l}$ , y la concentración de soluto en el lado del retenido (o alimentación),  $c_{i,0}$ , de acuerdo a la siguiente fórmula.

$$R_i = 100 \cdot \left( 1 - \frac{c_{i,l}}{c_{i,0}} \right) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

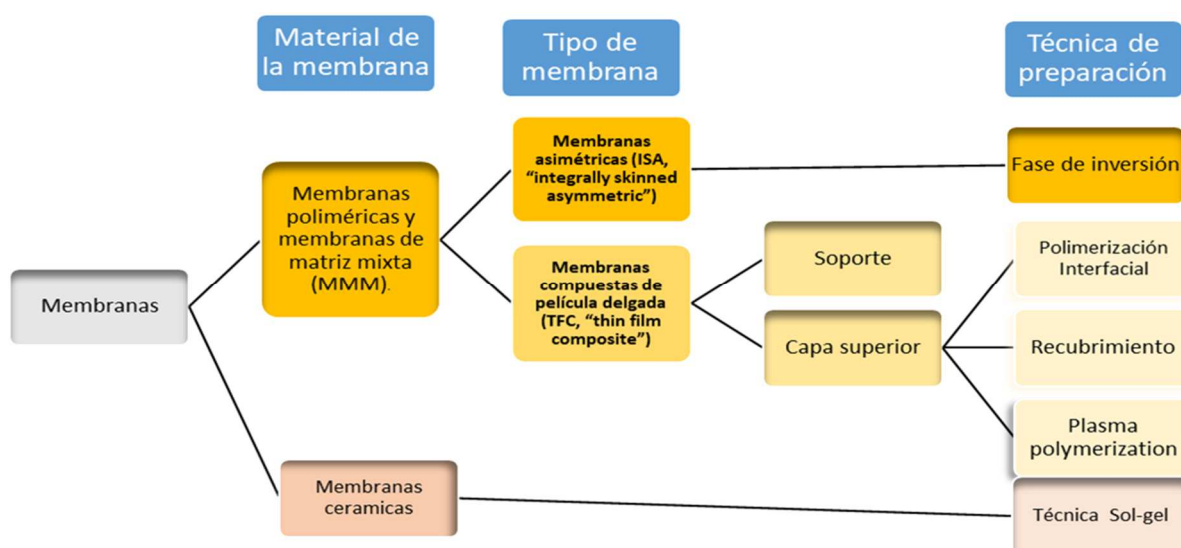
El rendimiento de la membrana también se caracteriza por el peso molecular nominal de la membrana (MWCO), que se define como el peso molecular del soluto más pequeño para el cual la membrana tiene un rechazo del 90% ( $R_i (\%) \geq 90$ ). Sin embargo, se debe tener en cuenta que el MWCO a menudo no proporciona información suficiente sobre el rendimiento de la separación y sobre la calidad de la separación.

Las diferentes propiedades de soluto y disolvente (forma molecular, carga, solubilidad) y las condiciones de filtración experimentales (presión, temperatura) aplicadas en estos estudios hacen que los datos de filtración y los valores de MWCO de diferentes estudios sean casi comparables. A menudo es difícil y requiere la detección de muchas membranas. La obtención de un método uniforme para caracterizar el rendimiento de las membranas OSN sería una ventaja significativa para los propósitos de selección de membrana. Así, See y cols. publicaron un método estándar [246].

### 2.4.5.3 Tipos de membranas OSN

Se han preparado membranas OSN a partir de materiales tanto poliméricos como inorgánicos. Para obtener excelentes membranas, estos materiales deben tener estabilidad mecánica, química y térmica. La **Figura 2.19** muestra los diferentes tipos de membranas disponibles para OSN (*membranas de matriz polimérica, cerámica y mixta*). Uno de los inconvenientes de la mayoría de las membranas poliméricas es que sufren una disminución del flujo debido al envejecimiento o la compactación. Las membranas cerámicas son superiores considerando la estabilidad mecánica, térmica y química; no se compactan bajo presión, no se hinchan en disolventes orgánicos y pueden limpiarse fácilmente. Sin embargo, su aumento de escala es más difícil y son más frágiles que las membranas poliméricas. A diferencia de las membranas poliméricas, las membranas cerámicas no tienen rellenos de poros y, por lo tanto, no existe riesgo de estos lixiviados. Además, las membranas cerámicas típicamente requieren presiones más bajas. El sellado es fácil (vidrio, politetrafluoroetileno), y no hay necesidad de espaciadores y pegamentos como en los elementos en espiral. Por otro lado, hay menos variedad en los materiales en comparación con los polímeros, las membranas de hidróxido de metal son inherentemente hidrófilas y, por lo tanto, menos adecuadas para los disolventes más apolares, y el MWCO más bajo es, en la actualidad, significativamente mayor que el de las membranas poliméricas.

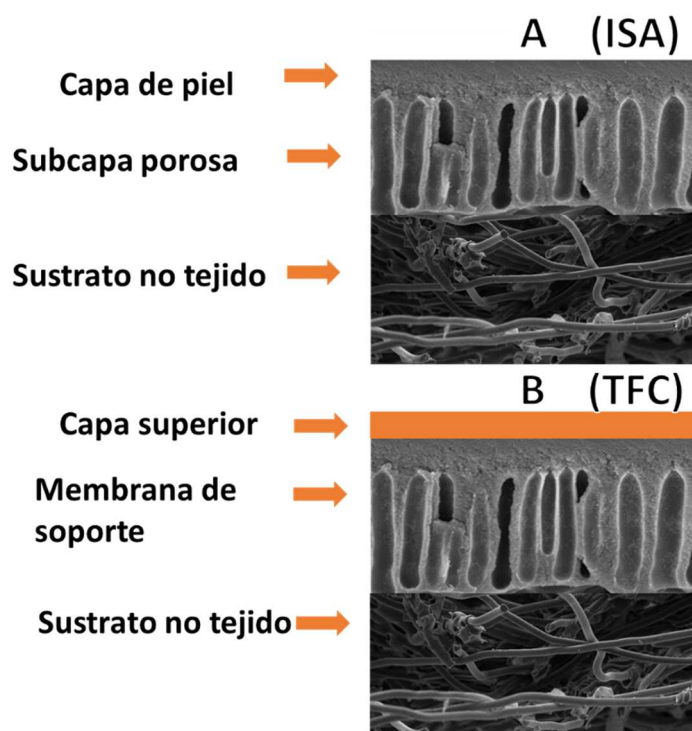
Las membranas inorgánicas y orgánicas compuestas (conocidas como *membranas de matriz mixta, MMM*) reducen la inflamación del polímero y la disminución del flujo debido a la compactación, y mejoran la estabilidad mecánica de la membrana (por ejemplo, son menos frágiles que las membranas cerámicas). Las MMM pueden combinar las mejores propiedades de los materiales poliméricos e inorgánicos para adaptar una membrana con propiedades deseables, como una buena estabilidad del disolvente, alto rechazo y alto flujo, disminución del flujo disminuido, estabilidad mecánica mejorada y propiedades antiincrustantes.



**Figura 2.19** Clasificación de las membranas en función de su material tipo y técnica de preparación [240].

#### 2.4.5.3.1 Membranas asimétricas (ISA, *integrally skinned asymmetric*)

Las membranas ISA poseen una capa delgada en la parte superior de una subcapa más porosa con la misma composición (ver **Figura 2.20**). Las propiedades termodinámicas del sistema de formación de esta capa y la cinética del intercambio de disolventes y no disolventes influyen en la morfología de la membrana, ya que afectan en su rendimiento final, en términos de selectividad y permeación, es, por tanto, la parte más importante de la membrana. Las membranas ISA se forman mediante la técnica de inversión de fase cuya metodología fue detallada en el punto 2.4.3 Preparación de membranas.



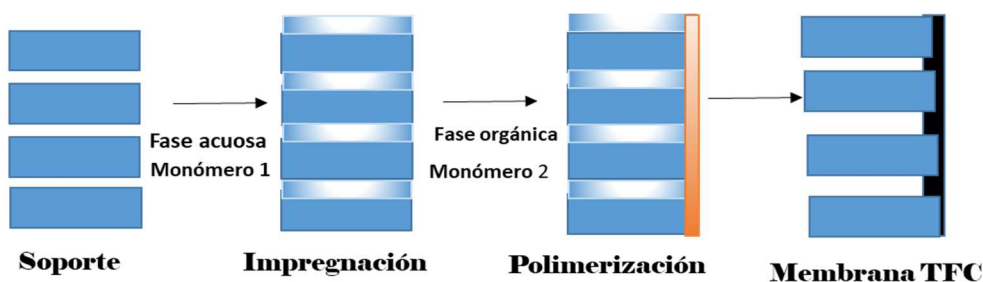
**Figura 2.20.** Representación esquemática de: (a) una membrana asimétrica de revestimiento integral (ISA) y (b) una membrana compuesta de película delgada (TFC) [240].

#### 2.4.5.3.2 Membranas compuestas de película delgada (TFC, *thin film composite*)

Las membranas compuestas de película delgada (TFC) consisten en una “capa de separación” ultrafina moldeada sobre un soporte poroso químicamente diferente. La primera capa hará la función de capa selectiva, mientras que el soporte poroso es el encargado de proporcionar la estabilidad mecánica y permitir la formación de una capa superior libre de defectos. Ambas capas suelen estar apoyadas sobre un sustrato o soporte polimérico. La función del soporte polimérico es proporcionar resistencia mecánica a la membrana para resistir la presión en la medición de los experimentos de nanofiltración. Los polímeros más comunes estables a los disolventes utilizados como soportes ultrafinos para membranas de TFC son asimétricos de polisulfona (PSF), polietersulfona (PES), poliacrilonitrilo (PAN), polifluoruro de vinilideno (PVDF), polipropileno (PP), poliimida (PI) y polibencilimidazol (PBI), así como membranas inorgánicas. Los procedimientos para formar la película delgada son varios tal y como se mencionaron en el apartado 2.2.2: reacciones de polimerización (polimerización interfacial, polimerización in-situ, polimerización plasma y *grafting*) y *coating* (*dip-coating*, *spin-coating* y *spray-coating*).

Cadotte [247] fue pionero en el trabajo sobre la *polimerización interfacial* (IP). Esta técnica consiste en la formación de una película delgada sobre una capa de soporte porosa asimétrica por

una reacción de polimerización *in situ* que ocurre en la interfaz entre dos fases inmiscibles que contienen monómeros reactivos, según muestra la **Figura 2.21**. El soporte generalmente se impregna en una disolución acuosa de diamina, luego se elimina el exceso de agua y el soporte saturado se pone en contacto con una fase orgánica que contiene haluros de acilo. Una reacción rápida entre los dos monómeros forma una capa delgada de poliamida (PA) selectiva sobre el sustrato. La capa formada de PA actúa entonces como una barrera para el transporte adicional de monómeros, controlando así el grosor de la capa superior [248].



**Figura 2.21** Esquema del proceso de polimerización interfacial [249].

#### 2.4.5.3.3 Membranas nanocompuestas de película delgada (TFN, *thin film nanocomposite*)

Jeong y cols. [250] utilizaron el término de membranas de nanocompuestas de película delgada (TFN) en 2007, pionero en este nuevo tipo de membranas compuestas preparadas mediante un proceso de polimerización interfacial (IP). Así, una vez finalizada la reacción, las nanopartículas se incorporan dentro de la capa densa de poliamida (PA) de la membrana compuesta de película delgada (TFC) con el objetivo de mejorar las características de la capa polimerizada interfacialmente. Por ejemplo, para aumentar la hidrofilia y/o la densidad de carga superficial, sin sacrificar la eficacia de separación de la membrana de TFC [251]. En esta tesis, el capítulo 3 propone un método de recubrimiento por inmersión para la dispersión controlada de nanopartículas de MOF en membranas TFN, creando monocapas homogéneas en la superficie de un soporte asimétrico, y llevando a continuación la IP. A diferencia de otros métodos de preparación de membranas TFN en los que las nanopartículas se dispersan en las fases de IP acuosa u orgánica con un control deficiente de su ubicación, el recubrimiento del soporte de la membrana con MOF por inmersión (*dip-coating*) propuesto permitió una deposición controlada en la película TFN.

#### 2.4.5.3.4 Postratamientos de las membranas ISA y TFC

El rendimiento de las membranas TFC se puede mejorar aplicando un tratamiento de pospolimerización adecuado como entrecruzamiento (*cross-linking*), recocido, secado por intercambio con otro disolvente o acondicionamiento [248]. Se han descrito diferentes técnicas que incluyen tratamiento con injertos, curado, plasma, UV y químicos.

La capa de PA se activa mediante un tratamiento con amoníaco o ciertas alquilaminas a temperaturas elevadas mejorando la permeación, sin alterar el rechazo [240]. Alternativamente, las membranas de NF también se han mejorado al poner en contacto la capa PA de las membranas RO (*reverse osmosis*) con ácidos minerales fuertes (por ejemplo, ácido fosfórico), seguido de un tratamiento con un agente potenciador del rechazo (por ejemplo, ácido tánico) [252]. También se ha reportado que la impregnación de las membranas de ultrafiltración (UF) con polietilenglicol evita el colapso de los poros y mejora la formación de la capa de PA [253].

Por otro lado, el tratamiento de las membranas TFC con algunos disolventes como etanol, tetrahidrofurano (THF) o N,N-dimetilformamida (DMF) modifica su superficie y, con ello, sus propiedades permeoselectivas [253]. Específicamente en esta tesis, se realizaron dos postratamientos a las membranas TFC y TFN sintetizadas: inmersión en baño con DMF y filtración con DMF en el módulo de OSN [8]. Para realizar el postratamiento con baño de DMF, las membranas se sumergieron en dicho disolvente. Para realizar la filtración con DMF, se tomaron las membranas a las que se les había aplicado el anterior postratamiento y se realizó el experimento de OSN con DMF como alimentación durante un tiempo y presión determinados a temperatura ambiente.

#### **2.4.5.4 Aplicaciones de las membranas para OSN**

Las aplicaciones de OSN van desde la industria del refino hasta la de la producción de productos químicos finos, y cubren procesos como la recuperación de disolventes, la síntesis orgánica y la purificación de sustancias farmacéuticas. Las aplicaciones reportadas de OSN se pueden clasificar de acuerdo a si el uso principal fue para concentración, intercambio de disolvente o purificación.

##### **2.4.5.4.1. Concentración**

Consiste en la separación del soluto del disolvente a través de una membrana, ya sea para recuperar un soluto de alto valor de una solución diluida (enriquecimiento de soluto) o para recuperar el disolvente, eliminando una impureza disuelta en él (recuperación de disolvente) [240]. Esto puede aplicarse en productos farmacéuticos [254], productos químicos de base, productos químicos de consumo (como productos naturales) [239] y para productos químicos especiales (p. ej., líquidos iónicos) [255].

##### **2.4.5.4.2. Intercambio disolvente**

Comprende en cambiar la solución a través de una membrana de ser rica en el disolvente A a ser rica en el B., siendo un proceso atérmico que permite el intercambio de disolventes de alta a baja ebullición [240]. Se aplica principalmente en productos farmacéuticos [256].

##### **2.4.5.4.3. Purificación**

Es un mercado significativo porque puede representar hasta el 90% de los costos totales de fabricación [257]. Su eficacia puede describirse por el rendimiento, la pureza del producto, y el

consumo de disolventes. Uno de los principales desafíos, es la separación insuficiente entre solutos lo que lleva a un bajo rendimiento o pureza y un alto consumo de disolvente, aunque estos parámetros no siempre se informan. El desarrollo e intensificación de procesos de membrana puede darse para las siguientes aplicaciones: (i) eliminación de impurezas [258]; (ii) síntesis química asistida por OSN [259]; y (iii) procesos catalíticos [260]. Se aplican en productos farmacéuticos, productos químicos de base (por ejemplo, lignina para procesos de papel), productos químicos de consumo (sacáridos) y productos químicos especiales.

#### **2.4.5.4.3 Cristalización asistida por OSN**

La OSN puede intensificar los procesos de cristalización al permitir la recuperación de disolventes, además de mejorar el rendimiento y la pureza de los procesos de cristalización. Ferguson y cols. [261] demostraron que la integración de una membrana OSN en la cristalización continua de suspensión mixta y eliminación de productos mixtos (*MSMPR*, *mixed-suspension, mixedproduct-removal*) permite una mejora en el rendimiento sin comprometer la pureza evitando acumulación de impurezas. Campbell y cols. [262], propusieron la mejora de la cristalización del compuesto API y posteriormente se logró la nucleación espontánea de cristales.

#### **2.4.6 Separación de gases**

##### **2.4.6.1 Conceptos básicos en la separación de gases**

La separación de gases se ha convertido durante los últimos 20 años en una aplicación industrial muy prometedora dentro de la tecnología de membranas. Los correspondientes estudios se iniciaron con Thomas Graham, quien describió el modelo de disolución-difusión, y su trabajo condujo a la ley de difusión. El concepto de membrana perfectamente selectiva fue, sin embargo, utilizado como una herramienta para desarrollar teorías físicas y químicas, como la teoría cinética de los gases de Maxwell.

En la década de 1940 a 1950, Barrer [263], Amerongen [264], Stern [265], Meares [266] y otros investigadores sentaron las bases de las teorías modernas de la permeación de gases. El desarrollo de membranas anisotrópicas de alto flujo y módulos de membrana de gran área superficial para aplicaciones de ósmosis inversa a finales de los años sesenta y principios de los setenta proporcionó la base para la tecnología moderna de separación de gases mediante membranas. La primera compañía en establecer una presencia comercial fue Monsanto, que lanzó su membrana Prism® separadora de hidrógeno en 1980.

El uso de *membranas poliméricas* para la separación de gases es una alternativa más económica y medioambientalmente limpia, en comparación con las tecnologías de destilación criogénica, la adsorción por cambio de presión o temperatura y la absorción con aminas, aunque son estas últimas las que dominan los procesos industriales de separación de gases hasta la fecha [267]. Actualmente, las investigaciones se centran en el desarrollo de nuevos polímeros más eficientes o en su uso combinado de los actuales con nanomateriales que modifiquen sus propiedades. Hoy en día, las separaciones de mezclas gaseosas de más atención a nivel industrial

se centran en la purificación de hidrógeno y la separación de CO<sub>2</sub> para su posterior captura y almacenamiento, ambas importantes dentro del campo del procesamiento de gas natural, entre otras áreas, como el enriquecimiento en oxígeno del aire, etc.

#### 2.4.6.2 Parámetros que definen el rendimiento de una membrana en separación de gases

Para la separación de gases se emplean habitualmente las membranas poliméricas densas. Ya se ha comentado previamente que el mecanismo de transporte de las moléculas en membranas poliméricas densas se produce mediante disolución-difusión y está condicionado por la naturaleza del polímero, la naturaleza de los fluidos en contacto y las posibles interacciones entre ellos. Existen dos propiedades relacionadas con este mecanismo de transporte [268], una termodinámica, la solubilidad ( $S_i$ ), y otra cinética, la difusividad ( $D_i$ ). La primera representa el número de moléculas disueltas en el polímero; la difusividad, por otro lado, está relacionada con la movilidad de moléculas individuales que pasan a través de la membrana.

En una membrana polimérica densa para separación de gases la permeabilidad ( $P$ ) se define como una medida de la capacidad de las moléculas gaseosas para pasar a través de ella y queda definida por la **Ecuación 2.6**:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión y  $S_i$  el coeficiente de solubilidad [269]. La dependencia de estos dos parámetros con la temperatura es de tipo Arrhenius (**Ecuación 2.7 y 2.8**) [270].

$$S_i = S_{i,0} \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$D_i = D_{i,0} \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.8}$$

donde  $S_{i,0}$  y  $D_{i,0}$  son factores pre-exponenciales,  $\Delta H_s$  es la entalpía de disolución del gas,  $E_D$  es la energía de activación para la difusión del gas,  $R$  es la constante universal de los gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  la temperatura absoluta (K). Otro parámetro importante es la selectividad  $S_{AB}(\alpha)$  que se define como la capacidad que tiene una membrana para separar un gas denominado “A” de otro denominado “B” y se determina mediante la relación de sus respectivas permeabilidades (**Ecuación 2.9**).

$$S_{AB}(\alpha) = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

La selectividad real o de mezcla es aquella calculada como cociente de permeaciones de gas medidas habiendo alimentado una mezcla de al menos dos componentes a la membrana.

Sin embargo, existen técnicas de caracterización de las propiedades permeoselectivas de las membranas basadas en permeaciones individuales, es decir, aquellas calculadas alimentando

un gas puro a la membrana. En estos casos se habla de selectividad ideal, calculada como cociente de permeaciones individuales medidas independientemente.

La permeabilidad ( $P_i$ ) es la capacidad de las moléculas del gas  $i$  de atravesar la membrana. Este parámetro se define como el flujo de permeación del componente  $i$  de la mezcla ( $Q_i$ ,  $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1}$ ) por unidad de área de permeación ( $A$ ,  $\text{cm}^2$ ) para una diferencia de presión parcial entre el permeado y el retenido ( $\Delta p_i$ ,  $\text{cmHg}$ ) y un espesor de membrana ( $l$ ,  $\text{cm}$ ) determinados, de acuerdo con la (**Ecuación 2.10**).

$$P_i = \frac{Q_i \cdot l}{\Delta p_i \cdot A} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

La permeabilidad de un gas se expresa habitualmente en Barrer (**Ecuación 2.11**), unidad de medida que equivale a:

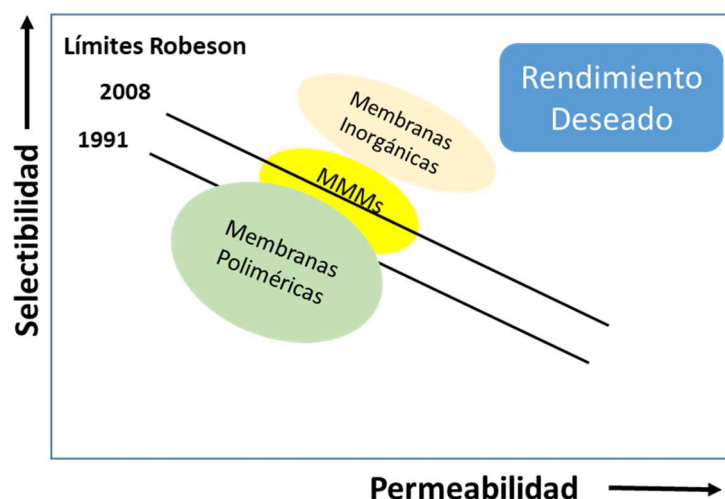
$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

A nivel industrial, para que un proceso de separación de gases por membranas sea económicamente rentable tanto los valores de permeabilidad como los de selectividad deben de ser elevados: un valor alto de permeabilidad hace que disminuya el área de membrana requerida para tratar una cantidad dada de gas, mientras que una selectividad alta significa mayor pureza del gas más permeable “A” en la corriente de salida.

En 1991 Robeson representó en un gráfico datos de selectividad frente a permeabilidad de distintos polímeros convencionales fácilmente procesables obtenidos de la literatura para varias mezclas de gases de interés industrial y estableció unas líneas conocidas como límites de Robeson [271]. En 2008 Robeson actualizó dichas líneas con nuevos polímeros desarrollados a partir de 1991 [272]. Actualmente ya existen en bibliografía trabajos que reportan membranas cuyas propiedades superan los límites de Robeson, y que serían entonces atractivas para su comercialización [273] (ver **Figura 2.22**).

Además del compromiso que existe entre permeabilidad y selectividad es importante considerar también el factor de intensificación que aporta cada membrana al proceso de separación al que se aplica. Esto es, mientras la permeación considera la producción por  $\text{m}^2$  de membrana, la conformación de la misma determina la producción de flujo de gas por  $\text{m}^3$  y por tanto el grado de intensificación, y que está en relación directa con los costes del equipamiento (carcasas y módulos).



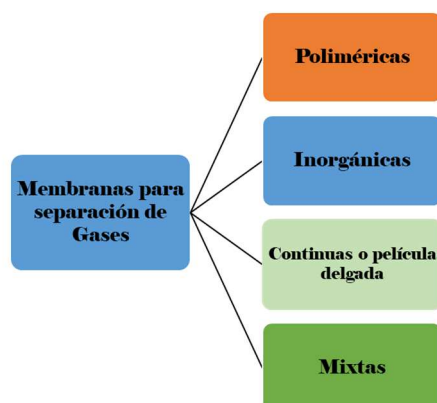


**Figura 2.22.** Comparación de la selectividad y la permeabilidad deseadas en MMM, membranas inorgánicas y poliméricas por límite superior de Robeson [272]. Adaptado de [274].

Las selectividades reales o de separación, como las presentadas en los resultados de esta tesis, tienen en cuenta fenómenos competitivos o superficiales en el transporte a través de la membrana, y su valor se acerca más al de operación real que en el caso de las selectividades ideales.

#### 2.4.6.3 Tipos de membranas para separación de gases

Las membranas para la separación de gases (ver **Figura 2.23**) por diferentes métodos, cada uno de ellos puede presentar ventajas y desventajas, siendo recomendable analizar lo que se requiera en específico y la mezcla de gases a aplicar para seleccionar el tipo más apropiado.



**Figura 2.23.** Membranas para separación de gases[275]

##### 2.4.6.3.1 Membranas poliméricas

Una de las principales aplicaciones de las membranas es la separación de gases. Debido a su gran flujo de gas y mayor flexibilidad mecánica, la separación de gases por membranas está

dominada por las membranas poliméricas. Estas membranas tienen una baja estabilidad térmica y química y poca selectividad. Como ya se mencionó, Robeson evidenció por primera vez la diferencia entre permeabilidad y selectividad en membranas poliméricas convencionales en 1991 y luego lo actualizó en 2008 [272], lo que ilustra el progreso alcanzado por la ciencia de los polímeros para las principales separaciones de gases ( $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ ,  $CO_2/N_2$ ,  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/CH_4$ , etc.). La familia de materiales poliméricos está en crecimiento, cada vez con materiales más rígidos que pueden superar el límite superior actual para diferentes separaciones [276]. En muchas de las aplicaciones, los requisitos adicionales de materiales son la resistencia a la temperatura y la alta presión, así como a los disolventes.

Los materiales de membrana polimérica continuarán dominando el mercado debido a sus costes relativamente bajos y a su capacidad para ser utilizados en una variedad de aplicaciones [277]. Sin embargo, las membranas basadas en polímeros están sujetas a un nivel creciente de competencia de las membranas no poliméricas, que tienen menos probabilidades de ensuciarse y pueden limpiarse más fácilmente. Los materiales poliméricos que se utilizan para fabricar membranas para la separación de gases se clasifican en polímeros termoplásticos (los denominados *glassy polymers*) y elastómeros (*rubbery polymers*) en función de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). La temperatura de transición vítrea es la temperatura por encima de la cual el polímero presenta un comportamiento viscoso (flexible, elástico), mientras que por debajo tiene un comportamiento vítreo quebradizo (estado rígido). Los polímeros termoplásticos operan por debajo de su temperatura de transición vítrea y ofrecen una mejor eficiencia de separación que los elastómeros, que operan por encima de dicha temperatura [278].

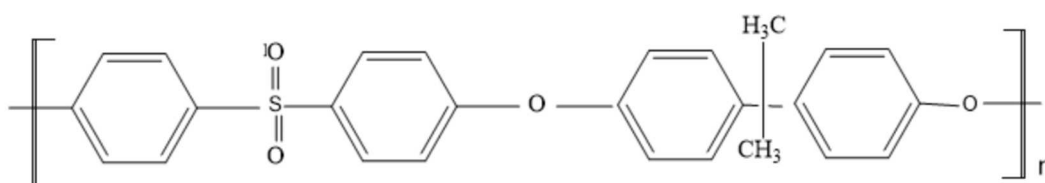
Se han investigado diferentes familias de polímeros como materiales de separación de gases. Dentro de los elastómeros, los polímeros más investigados son policloropropeno, poliisopropeno, poliuretano y poli(dimetilsiloxano) [279]. Y entre los materiales termoplásticos, policarbonatos, poliésteres, polisulfonas, poliiimidas, y polipirrolidonas[280], presentando las poliiimidas y las polisulfonas, en general, mejores propiedades de transporte que otras familias de polímeros, lo que las hace más comunes en la separación de gases a escala industrial.

De todos los polímeros mencionados anteriormente en esta tesis doctoral se van a utilizar la poliiimida comercial P84<sup>®</sup>, la polisulfona comercial Udel<sup>®</sup>, la co-poliimida 6FDA-6FpDA, la poliiimida comercial Matrimid<sup>®</sup> y el copolímero Pebax<sup>®</sup>, siendo los dos primeros los utilizados para la separación de gases con aplicación de campo eléctrico estudiada preliminarmente en esta tesis.

### **Polisulfona (PSF)**

Pertenecen a la familia de las polisulfonas aquellos polímeros con estructuras que consisten en la repetición de las unidades de sulfona de difenileno ( $-Ar-SO_2-Ar-$ , donde Ar es un grupo arilo) creando una estructura como el que se muestra en la **Figura 2.24**, que representa la

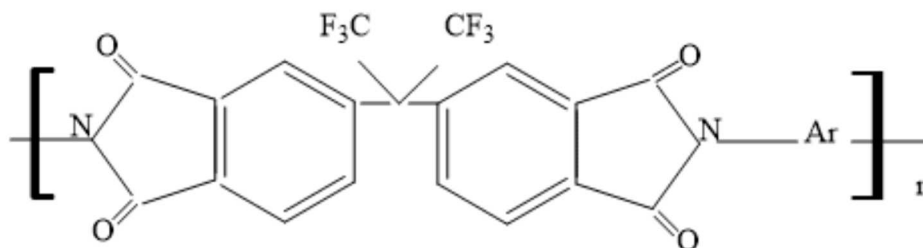
estructura de la polisulfona Udel® P-3500 comercial de Solvay con la que están conformados algunos de las membranas mixtas de esta tesis, y que es en realidad una poli-éter-éter-sulfona. Son polímeros termoplásticos con una elevada temperatura de transición vítrea ( $T_g$  185 °C), dando una rigidez que confieren a su estructura los grupos sulfona. Otro polímero de esta familia es la polietersulfona (PES), más rígida respecto a la PSF por carecer de uno de los grupos éter, que se usa, entre otros, en la fabricación de cartuchos de hemodiálisis o cartuchos filtrantes. Estos materiales, poseen buena resistencia química, excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la deformación por calor [281], son transparentes, tienen una gran flexibilidad a la hora de fabricarlas en diferentes configuraciones y módulos y su uso está extendido en procesos de separación con membranas para separación de gases, especialmente en separación de  $H_2$  y purificación de aire [267].



**Figura 2.24.** *Fórmula química de la polisulfona.*

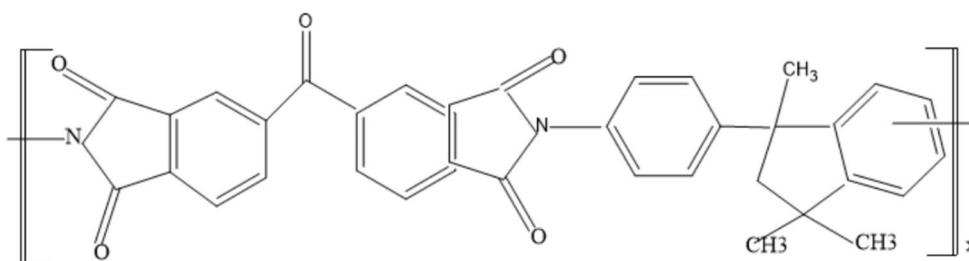
### Poliimidas

Las poliimidas (PI) se encuentran entre los polímeros rígidos más estudiados como materiales de membrana para la separación de gases. Poseen propiedades fisicoquímicas únicas, como su resistencia a altas temperaturas, radiación y ataque químico, su buena resistencia mecánica y sus buenas propiedades de aislamiento [282]. La familia de las poliimidas aromáticas comprende un gran número de variantes estructurales y muchos estudios indican que las propiedades de separación pueden ajustarse usando diferentes monómeros de tipo dianhídrido y diamina [267]. Dentro de heterociclos aromáticos en las poliimidas comerciales se encuentra el conocido P84® de Evonik, cuya estructura se muestra en la **Figura 2.25**. A finales de los años 80, distintas investigaciones mostraron que al restringir el empaquetamiento y la movilidad de las cadenas poliméricas se puede aumentar simultáneamente la permeabilidad y selectividad de las poliimidas para su aplicación en membranas [267]. Las poliimidas comerciales más extendidas son Kapton® (DuPont), Ultem® (polieterimida, General Electric) y Matrimid® (Ciba-Geigy) y P84® (Evonik). El P84® es en realidad una co-poliimida resultante de la reacción del dianhidro 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico (BTDA) con tolueno diisocianato (TDI) y 4,4'-metilen-bisfenilisocianato (MDI) en una proporción 80/20 p/p, y presenta una  $T_g$  de 315 °C. Son, por ejemplo, utilizadas la copoliimida P84® en forma de membranas de capa fina o capa fina compuesta (TFN) [8], constituyéndolas membranas comerciales para osmosis inversa para procesos de desalinización de aguas marinas y salobres o de nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN).



**Figura 2.25.** Estructura general de las poliimidas aromáticas basadas en 6FDA (Ar representa la fracción aromática en la diamina) [267].

*Matrimid*<sup>®</sup> es una poliimida comercial construida a partir de los monómeros diaminofenil y dianhídrido tetracarboxílico-3,3',4,4'-benzofenona (**Figura 2.26**). Este polímero tiene la mejor combinación permeabilidad/selectividad en la mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> si lo comparamos con el resto de polímeros comerciales con una permeabilidad de 10 bares y una selectividad de 36 [267]. Por otro lado, su elevada solubilidad en disolventes orgánicos facilita su procesamiento [283].

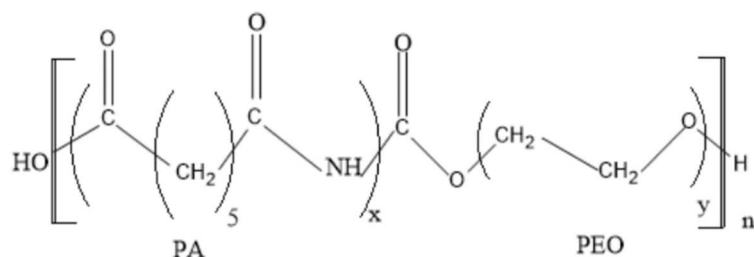


**Figura 2.26.** Estructura química de la *Matrimid*<sup>®</sup> 5218[284].

Sin embargo, *la Matrimid*<sup>®</sup> se puede plastificar, es decir, reducir las interacciones entre las cadenas poliméricas cuando se expone a corrientes gaseosas con componentes condensables como el CO<sub>2</sub>. Este fenómeno, que también afecta a otros polímeros como el acetato celulósico, da lugar a un aumento de las permeabilidades y una disminución de las selectividades de forma irreversible [285, 286].

#### **Pebax** <sup>®</sup> 1657 fluoropolímeros

La poli (éter-bloque-amida), mejor conocida bajo la marca registrada de Arkema Pebax<sup>®</sup> (ver **Figura 2.27**) constituye una familia de polímeros que poseen ciertas propiedades ventajosas. Estos polímeros combinan cadenas lineales de poliamida rígida con segmentos flexibles de poliéter CO<sub>2</sub>-fílicos, construyendo estructuras cristalinas/amorfas que muestran las propiedades tanto de los termoplásticos como de los elastómeros. El bloque de amida dura proporciona resistencia mecánica, mientras que el transporte selectivo de gas ocurre principalmente a través del bloque de éter suave [287]. La proporción de poliamida/polietéroxido en la mezcla determina el grado de Pebax<sup>®</sup>.



**Figura 2.27 Estructura química del Pebax® 1657 [288, 289].**

#### 2.4.6.3.2 Membranas inorgánicas

Si bien las membranas de naturaleza polimérica son especialmente interesantes para aplicaciones industriales debido a su bajo coste y su fácil procesamiento, este tipo de membranas tienen unas propiedades de separación más limitadas. Los polímeros más permeables no tienen, en general, suficiente capacidad para separar las moléculas de distintos gases, mientras que las más selectivas suelen ser muy poco permeables. Las membranas de origen polimérico no suelen ser demasiado estables tanto química como térmicamente mientras que las membranas de origen inorgánico, por el contrario, suelen tener una buena resistencia tanto química como a las altas presiones y a la temperatura. Además, sus propiedades de separación de gases suelen ser superiores a las de las membranas poliméricas [290]. Este tipo de membranas debe su capacidad para la separación de gases a la microporosidad del material que las forma, que suelen ser zeolitas [291], sílice amorfa [292], o carbón activo [293], entre otros.

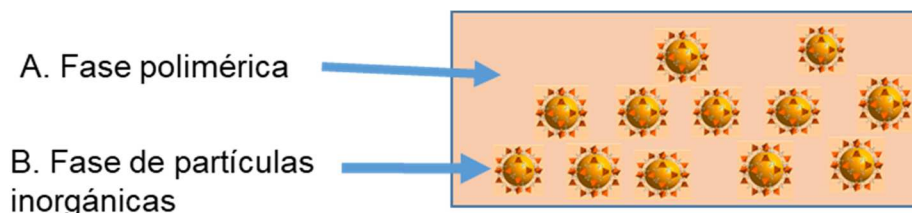
#### 2.4.6.3.3 Las membranas compuestas de película delgada

Consisten en una capa de polímero delgada formada en una o más capas de soporte porosas (casi siempre un polímero diferente de la capa superficial). La película fina determina las características de flujo y separación de la membrana. La estructura porosa sirve solo como soporte para la capa selectiva y no tiene efecto en las propiedades de transporte de la membrana. En estas membranas es posible optimizar el rendimiento de los diferentes materiales de forma independiente, en dos pasos. Las membranas compuestas son menos sensibles a la presencia de humedad en las corrientes de gas, evitando la etapa de hidratación separada en su procesamiento.

#### 2.4.6.3.4 Membranas de matriz mixta (MMM)

Las membranas híbridas llamadas comúnmente membranas de matriz mixta (MMM) fueron reportadas por primera vez en la década de los 70 por Paul y Kemp [249]. Consisten en dos fases: una matriz polimérica orgánica y otra fase inorgánica dispersada en la primera. Según la **Figura 2.28** la fase continua (fase A) es típicamente un polímero mientras que la fase dispersa (fase B) representa a las partículas inorgánicas, como sales, óxidos, carbones, sílices mesoporosas, zeolitas o titanosilicatos, materiales híbridos, entre los que destacan partículas nanométricas como

los MOF [58] o combinaciones de varios de los anteriores [294]. El objetivo de estas membranas es combinar las ventajas que tienen ambos materiales, como el gran flujo que tiene la fase continua de polímero y la alta selectividad que tiene la fase inorgánica. Algunos de estos materiales empleados llegan a superar los límites establecidos por Robeson para los polímeros [272] en el caso de muchas mezclas gaseosas de interés en la industria. Las membranas de matriz mixta han sido objeto de interés para la investigación durante más de 20 años [295].



**Figura. 2.28 Esquema de una membrana de matriz mixta (MMM) [249].**

Se pueden añadir los sólidos previamente sintetizados (salvo en estrategias *one-pot synthesis*) [296] en proporciones adecuadas. En general, existen tres formas para obtener las suspensiones de polímero y relleno: (i) el relleno se dispersa en el disolvente y se agitan durante un periodo de tiempo determinado para conseguir una dispersión homogénea, y luego, se añade el polímero; (ii) se disuelve el polímero en el disolvente y después se añade el relleno y (iii) se prepara una disolución del polímero, de forma separada se dispersan las partículas en el disolvente agitándose durante un tiempo determinado y al final se añaden a la disolución del polímero. Entre estos métodos, el i y iii son comunes para evitar la aglomeración de partículas en MMM [297].

En el proceso tanto el polímero y como el relleno se agitan durante cierto tiempo, y la suspensión obtenida se somete a varios ciclos de ultrasonidos y agitación con objeto de asegurar una dispersión adecuada de las partículas [58]. La dispersión resultante se vuelca (*casting*) sobre una superficie plana y se evapora el disolvente.[58]. Finalmente, de acuerdo con el tipo de polímero, disolvente y relleno, la MMM se activa térmicamente y/o a vacío, con o sin una etapa previa de intercambio de disolvente. Debido a la sencillez del procedimiento, versátil en la fabricación y posible funcionalización de los sólidos a añadir, es una técnica muy extendida.

#### ***Variables que adaptan el rendimiento de las MMM***

Muchas variables pueden afectar al rendimiento de una MMM, lo que dificulta su comprensión. Actualmente, las principales preocupaciones en la investigación sobre MMM son una combinación adecuada de polímeros y partículas, las propiedades físicas de los rellenos inorgánicos (por ejemplo, tamaño de partícula y aglomeraciones de partículas), y las interacciones en la interfase polímero/partícula, así como la capacidad de extrapolar el procedimiento desarrollado la preparación de membranas soportadas donde la MMM sea una película lo más

fin posible para lograr una gran permeación. Esto último implica que el relleno tenga un tamaño nanométrico.

### *Las propiedades intrínsecas de cada una de las fases:*

Además de la permeabilidad y la selectividad existen propiedades características de tamizado molecular como la adsorción o solubilidad estas determinan el estado final de la membrana.

### *El tamaño de partícula:*

Normalmente el tamaño de los tamices moleculares adicionados es de varias micras de ahí la importancia de encontrar materiales laminares de tamaños muy pequeños [298, 299]. Empleando partículas de menor tamaño (hasta alcanzar unas pocas decenas de nanómetros) se conseguirá una mayor área interfacial polímero-partícula, mejorando potencialmente la eficiencia de la separación al interrumpir el empaquetamiento de las cadenas poliméricas y afectar así al transporte molecular [300]. En esta tesis se han seleccionado los materiales inorgánicos atendiendo no sólo a su tamaño de poro, que implica la presencia del efecto de tamizado molecular adicional al efecto de la solubilidad y la difusividad propia del polímero, sino también atendiendo a la posibilidad de obtener cristales de menor tamaño.

### *Los procesos de sedimentación y aglomeración:*

Por un lado, la precipitación de las partículas inorgánicas durante la formación de la membrana híbrida se puede deber a las diferencias en densidad entre estas y el polímero produciéndose zonas no homogéneas. Por otro lado, la aglomeración de las partículas produce huecos en los que no puede penetrar el polímero y que representan defectos no selectivos que actúan como colador de los gases. Normalmente estos procesos no deseados se pueden evitar mediante la preparación de disoluciones poliméricas más viscosas o la reducción del porcentaje de carga inorgánica.

### *La adhesión entre las dos fases:*

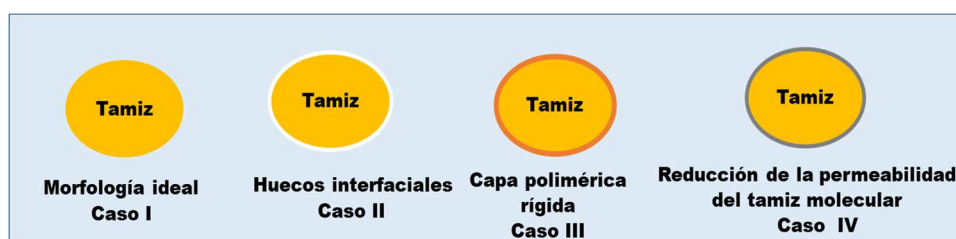
Las membranas híbridas de buena calidad están rodeadas por las cadenas poliméricas y adheridas a ellas, pero en la mayoría de los casos en los que se trabaja con *polímeros termorrígidos* esto no se puede conseguir [300]. En membranas mixtas de polisulfona y poliimida resulta complicado evitar la formación de huecos entre el polímero y las partículas inorgánicas.

Existe una baja movilidad de las cadenas poliméricas que rodean los cristales y originan huecos, lo que implica un aumento de la permeabilidad y una disminución de la selectividad. Por otro lado, los *polímeros elastómeros* muestran un buen contacto con los cristales gracias a su elasticidad, pero sus propiedades de permeabilidad y selectividad no son tan buenas. Además, presentan bajas propiedades mecánicas y de resistencia térmica. Para obtener membranas de alto

rendimiento y conseguir buenas propiedades separativas es muy importante realizar una adecuada selección de los materiales y evitar defectos.

#### *La morfología de la interfase polímero-relleno*

Conocer la morfología de la interfase polímero-relleno es determinante para el transporte de gases [301]. En la **Figura 2.29** se distinguen cuatro situaciones diferentes en la región interfacial. El **Caso 1** constituye una buena adherencia ideal entre el polímero y la partícula inorgánica, correspondiente a la predicción del modelo de Maxwell. El **Caso 2** muestra desprendimiento de las cadenas poliméricas produciendo huecos en la interfase y, resultando por tanto, una situación desfavorable. El **Caso 3** implica la formación de una capa polimérica rígida alrededor de la partícula que hace que la aumente la selectividad y la permeabilidad disminuya. El **Caso 4** consiste en la penetración de las cadenas poliméricas total o parcialmente en los poros de los materiales de relleno. Si existe un bloqueo total la adición es desfavorable en cuanto a la selectividad, aunque si el bloqueo es parcial y el hueco queda libre entre el poro y el polímero puede discernir moléculas, incrementándose entonces la selectividad. Finalmente, el **Caso 5** corresponde al tamiz obstruido (*clogged sieve*), donde la fuerte adsorción de ciertas moléculas impide por completo el paso de otras a través de los poros [302]. Este caso presenta un comportamiento en términos globales de permeabilidad y selectividad similar al de morfología de la interfase ideal, pero se ha incluido aquí por poseer una capa en la interfase polímero-relleno inorgánico con adsorción superficial. Las moléculas no tienen que ser solo de mezclas gaseosas sino también moléculas de disolvente o ligando procedentes de la síntesis del material de relleno y/o de la preparación de la MMM.



**Figura 2.29.** *Morfologías a escala nanométrica de la estructura de una MMM [249, 303].*

Normalmente, la región del polímero rigidificado en torno a la partícula de relleno puede tener una mayor selectividad por difusividad debido a la menor movilidad de las cadenas de polímero, es decir, se puede ver incrementada la diferencia entre la difusividad de las moléculas de gas de mayor y menor tamaño. Se obtiene una mayor selectividad en las proximidades de las partículas con la disminución de la permeabilidad de gas respectiva, obteniendo una mejora de la selectividad general de la MMM. Una caracterización típica para confirmar la rigidificación de las cadenas consiste en el análisis de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), donde se obtienen valores superiores a los de los polímeros puros [284, 304]. Para suprimir la rigidificación Shu y



cols. [305] han propuesto, al igual que para el **Caso 2**, el mecanismo de modificación superficial. De hecho, la funcionalización de la superficie del relleno y el uso de aditivos pueden superar ambos problemas [306]. Otro aspecto de interés es la estabilidad de las MMM a lo largo del tiempo. La adición de relleno, en algunos casos también puede ayudar a controlar la relajación del polímero, típica de los materiales vítreos, lo que resulta en una disminución de la permeación a lo largo del tiempo.

#### 2.4.6.3.5 Membranas de MOF con aplicación de campo eléctrico

La modulación de las interacciones de fisisorción, donde la molécula huésped interactúa con el campo eléctrico producido por la estructura de un cierto MOF [307] resultan ser débiles para los gases que habitualmente intervienen en las aplicaciones de separación con membranas. Si bien las interacciones meramente físicas son inherentemente más débiles que las quimisorptivas (transformación química), la menor energía asociada con las primeras puede ser una ventaja cuando se considera la eficiencia de un proceso de separación de gases.

La capacidad de modular las interacciones de fisisorción en MOF es una instancia donde las rutas sintéticas actuales todavía no han alcanzado el nivel necesario de sofisticación [308]. La intensidad de estas interacciones ( $E_{int}$ ) depende tanto del momento dipolar huésped ( $\mu$ ) como de la intensidad del campo eléctrico producido por la estructura del hospedador ( $E_{x,y,z}$ ) descrito por la relación  $E_{int} = \mu E_{x,y,z}$ . Aquí,  $\mu$  es el momento dipolar permanente de la molécula huésped polar, y el campo eléctrico se define como la derivada del potencial electrostático ( $U$ ):

$$E_{x,y,z} = -\frac{dU}{d(x,y,z)} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

La magnitud del campo eléctrico está determinada por la densidad de carga espacial local de la estructura (por ejemplo, los sitios de metales abiertos producen grandes campos eléctricos, los aromáticos orgánicos producen campos mucho más pequeños). Las regiones de alto campo de la estructura dan como resultado interacciones más fuertes con los gases. Esto se ha informado experimentalmente en numerosas ocasiones, por ejemplo, a través de las diferencias en la absorción de gas en la serie de derivados de HKUST-1 [309] o mediante la inclusión de enlazadores orgánicos con colgantes[310].

En estudios previos, las mediciones de permeación bajo un polo de campo E de corriente continua de 500 voltios por milímetro mostraron una conmutación controlada de manera reversible del MOF ZIF-8. La rigidez de la red produce una reducción en el transporte de gas a través de la membrana constituida con este material y agudiza la capacidad de cribado molecular. Los estudios de espectroscopia dieléctrica, polarización y resonancia magnética nuclear de deuterio revelaron resonancias de baja frecuencia de ZIF-8 que atribuimos a la flexibilidad de la red y al movimiento del enlazador. Además tras la polarización del campo eléctrico, se observa

una desfibrilación de los diferentes movimientos de la red [311]. Por lo tanto, se puede decir que el transporte de gas a través de las membranas de MOF puede cambiar mediante la aplicación de un campo eléctrico externo mejorando el tamizado molecular. Tomando como referencia lo expuesto, en esta tesis se han preparado membranas mixtas y prensadas con el objeto de ver cómo la aplicación de campo eléctrico afecta a sus propiedades de transporte gaseoso, siguiendo el estudio previo realizado con capas continuas de MOF [311].

#### 2.4.6.4 Aplicaciones de membranas en separación de gases

Entre las principales aplicaciones industriales de las membranas destacan las separaciones de gases a nivel industrial que aparecen resumidas en la **Tabla 2.4** [312].

**Tabla 2.4** Algunas aplicaciones de separación de mezclas de gases

Mezcla de gases	Aplicaciones
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Enriquecimiento de oxígeno, generación de gas inerte
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Recuperación de hidrógeno de procesos de refinado
H <sub>2</sub> /CO	Gas de purga del amoníaco
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Eliminación de CO <sub>2</sub> del gas natural
H <sub>2</sub> O/hidrocarburos	Deshidratación de gases ácidos
H <sub>2</sub> S/hidrocarburos	Tratamiento de gas amargo
He/N <sub>2</sub>	Recuperación de helio
Hidrocarburos/aire	Recuperación de hidrocarburos, control de la contaminación
H <sub>2</sub> O/aire	Deshumidificación de aire
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Captura de CO <sub>2</sub> en procesos de pos- y precombustión

#### 2.4.6.4 Purificación de hidrógeno

El hidrógeno es un combustible que puede obtenerse de forma limpia y libre de carbono y cuya combustión solo genera vapor de agua como subproducto [313]. Tiene un elevado contenido energético por unidad de masa (142 kJ·g<sup>-1</sup>), que es superior al de cualquier combustible fósil, puede usarse, en vehículos de pilas de combustible y dispositivos electrónicos portátiles [314]. La primera aplicación comercial generalizada de membranas en separación de gases fue la separación de hidrógeno en la corriente de purga de amoníaco, utilizando sistemas Permea Prism™. La recuperación de hidrógeno es aplicable a varios procesos, divididos en tres categorías principales: (i) *recuperación de hidrógeno de las corrientes de purga de amoníaco*, (ii) *ajuste de la relación de gas de síntesis*, y (iii) *recuperación de hidrógeno en refinerías*.

Actualmente la mayoría del H<sub>2</sub> producido proviene de combustibles fósiles, siendo un pequeño porcentaje el producido a partir de la electrólisis del agua [315] y de energías renovables y tratamiento de biomasa [314]. En todos estos procesos de obtención de hidrógeno aparecen subproductos (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) que deben ser eliminados, ya que las aplicaciones mencionadas anteriormente requieren hidrógeno de alta pureza. Las membranas juegan un papel

importante en este proceso de purificación, ya que el pequeño tamaño molecular del  $H_2$  (2,98 Å) proporciona altas permeabilidades y fácil separación con respecto a otros gases de mayor tamaño como el  $CO_2$  (3,3 Å) o  $CH_4$  (3,8 Å).

#### ***2.4.6.4.2 Tratamiento de gas natural y biogás***

La composición del gas natural crudo varía según la fuente. En general, el contenido de  $CH_4$  está en el rango de 75 a 90%, el resto son cantidades significativas de etano, propano y butano, dióxido de carbono y otras impurezas tales como nitrógeno y sulfuro de hidrógeno. Los principales tratamientos están relacionados con el dióxido de carbono, líquidos de gas natural, eliminación de agua y nitrógeno. La eliminación del dióxido de carbono (endulzamiento del gas natural) aumenta el valor calorífico y la capacidad de transporte de la corriente de gas natural. El contenido de dióxido de carbono en el gas natural obtenido del pozo de gas o petróleo puede variar de 4 a 50% y tiene que reducirse a ca. 2- 5%. El uso de la membrana puede hacer que el proceso sea más barato, reduciendo drásticamente el consumo de energía debido a la refrigeración. Podría ser más competitivo minimizando la pérdida de metano con el agua permeada [316]. Esta pérdida se puede reducir, al elegir membranas con la selectividad deseada, y por los parámetros del proceso. El biogás, por otro lado, es una fuente de energía alternativa. Se trata de un gas combustible que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos en condiciones anaerobias. La composición del biogás depende principalmente de dos factores: los materiales empleados en la digestión y la tecnología utilizada para el proceso [317]. El biogás suele contener concentraciones similares de  $CO_2$  y  $CH_4$ , además de trazas de otros gases [318]. Es necesario eliminar el  $CO_2$  que es la principal impureza de estas mezclas y evitar así la corrosión llegando a concentraciones que cumpla con la normativa.

#### ***2.4.6.4.3 Métodos de Captura y separación de $CO_2$***

Teniendo en cuenta la mejor forma de mejorar la captura de  $CO_2$ , hay tres vías tecnológicas que se pueden seguir para la captura de  $CO_2$  de la generación de energía derivada del carbón: procesos de poscombustión, de precombustión y de oxidación, como se ilustra en la **Figura 2.30** Cada uno se describe a continuación.

##### ***Combustión de oxígeno y combustible (Oxidación)***

Esta opción consiste en realizar la separación de  $O_2/N_2$  en la corriente de alimentación, de modo que se produzca una mezcla de  $CO_2/H_2O$  a través del proceso de combustión. La ventaja de alimentar una mezcla de gas enriquecida con oxígeno (95% de oxígeno) en lugar de aire, es el logro de una corriente de purga rica en  $CO_2$  y agua con un contenido muy bajo de  $N_2$ , por lo tanto, el  $CO_2$  se puede recuperar fácilmente después de la condensación del vapor de agua [319]. Los

inconvenientes de este método estriban en el alto coste de producción de oxígeno y en la necesidad de recircular grandes cantidades de gases de escape para mantener la temperatura de combustión.

*Captura previa a la combustión (precombustión)*

La captura en precombustión consiste en convertir el combustible, mediante un proceso de gasificación, en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Posteriormente se lleva a cabo una reacción de conversión para transformar el CO en CO<sub>2</sub>. Esta solución se desarrolla en dos fases: (i) *la conversión del combustible en una mezcla de H<sub>2</sub> y CO* (gas de síntesis), y (ii) *la separación de CO<sub>2</sub> (al 30 - 35%) y del H<sub>2</sub>* que luego se alimenta como combustible limpio. La separación de CO<sub>2</sub> ocurre a presiones y temperaturas altas. Este método presenta varias ventajas frente al de poscombustión: el CO<sub>2</sub> se separa de una corriente de gases de menor volumen, a una mayor presión y con una concentración en CO<sub>2</sub> más elevada.

*Captura posterior a la combustión (poscombustión)*

En la captura por poscombustión se usa un medio químico (disolución de aminas), el cual se pone en contacto con la corriente de gases de salida provenientes de la combustión. Dicha disolución reacciona con el CO<sub>2</sub>, absorbiéndolo químicamente y separándolo de la corriente. La separación de CO<sub>2</sub> se realiza a una temperatura relativamente baja (si bien hay que elevar la temperatura para regenerar las aminas), de una corriente gaseosa a presión atmosférica y con baja concentración de CO<sub>2</sub> (aprox. 3 - 15% si se usa aire durante la combustión). SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> también pueden estar presentes en pequeñas cantidades. Esta posibilidad es la más difícil, ya que se debe tratar una mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> diluida, a baja presión, caliente y húmeda. Además, muestra la ventaja esencial de ser compatible a una estrategia de actualización [320]. Los inconvenientes de este método se derivan de las condiciones de volumen y baja presión de la presencia de impurezas y contaminantes corriente de gases de escape, que dificultan su captura. En la **Figura 2.31** se observa como las tecnologías innovadoras de captura y separación de CO<sub>2</sub>, obtienen beneficios significativos de reducción de costos una vez que se comercializan.

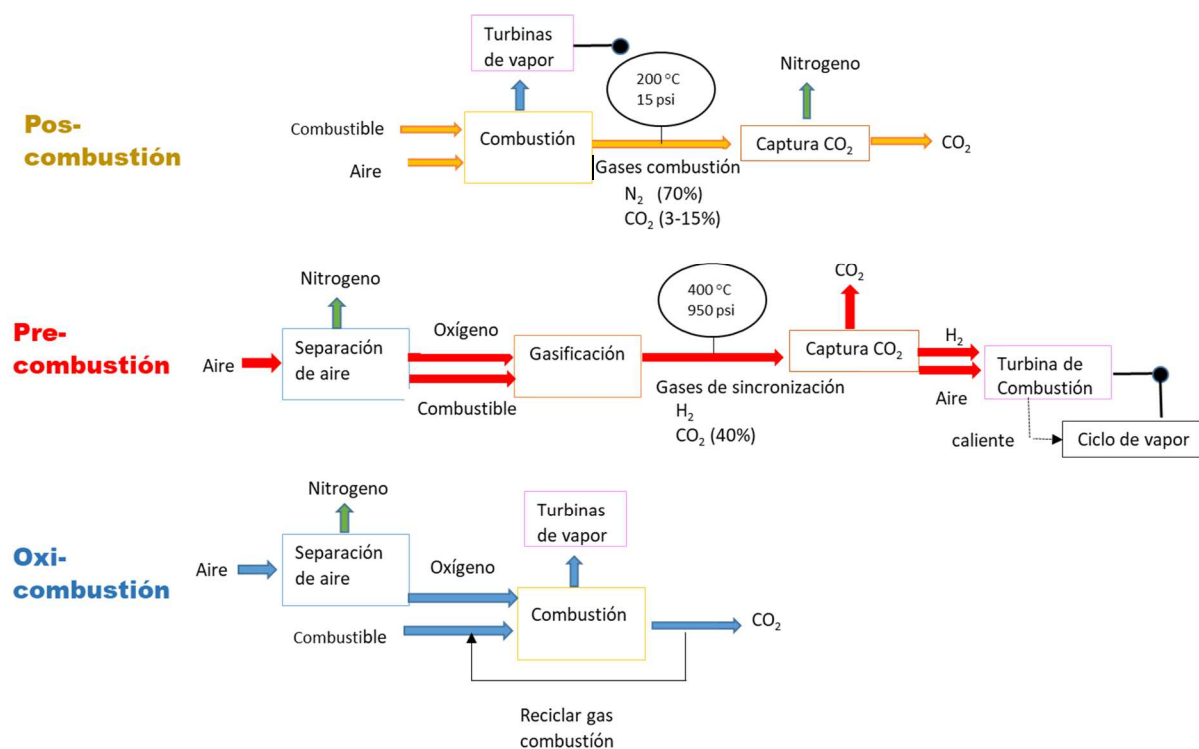


Figura 2.30 Clasificación de las tecnologías y captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Adaptado con permiso de Elsevier, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 2 (2008) 9-20. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1. Copyright 2008. [321].

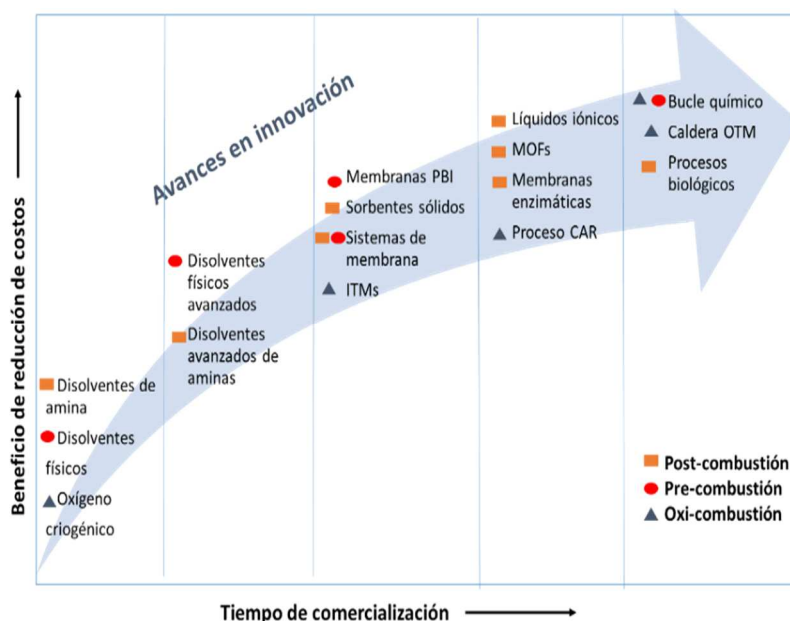


Figura 2.31 Tecnologías innovadoras de captura de CO<sub>2</sub>: beneficios de reducción de costos frente al tiempo de comercialización. Adaptado con permiso de Elsevier, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 2 (2008) 9-20. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1. Copyright 2008. [321].

# CAPITULO 3

**Deposición controlada de MOF mediante recubrimiento por inmersión en membranas de nanocompuestos de película delgada para la nanofiltración con disolvente orgánico**

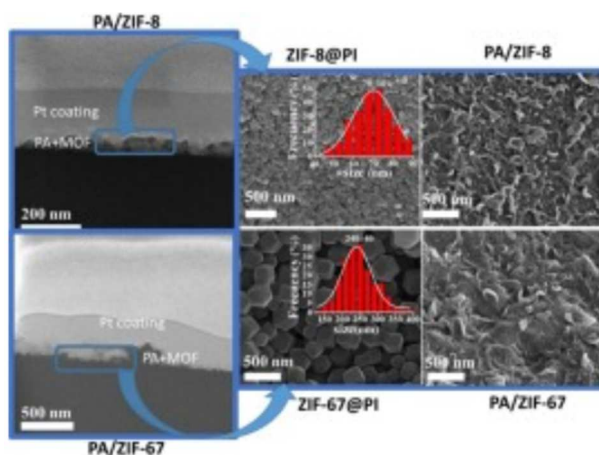
## Deposición controlada de MOF mediante recubrimiento por inmersión en membranas de nanocompuestos de película delgada para la nanofiltración con disolvente orgánico



Lilian Sarango, Lorena Paseta, Marta Navarro, Beatriz Zornoza, Joaquín Coronas, **Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 59 (2018) 8–16

### Resumen:

Se obtuvieron ZIF-8 y ZIF-67 sintetizandos de forma rápida durante 10 min en una solución sal-ligando diluido en metanol a temperatura ambiente, buscando tamaños pequeños de  $70 \pm 10$  nm y  $240 \pm 40$  nm, respectivamente. Se depositaron mediante recubrimiento por inmersión sobre soportes asimétricos de poliimida P84. En las mejores condiciones, esto da lugar a una monocapa de MOF, que permanece en el soporte de poliimida homogéneamente evitando así, acumulaciones de MOF durante la polimerización interfacial de poliamida llevada a cabo para producir una membrana de película delgada para nanofiltración de disolvente orgánico (OSN). Este método permitió un control de la distribución de MOF sobre el soporte, resultando ser muy simple, corto y respetuoso con el medio ambiente, ya que no se pierde MOF en exceso durante la polimerización interfacial. En comparación con otros métodos, los resultados de OSN fueron prometedores: rechazo de colorante de 90% junto con una alta permeabilidad de metanol de  $8.7 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ . Este estudio presenta una motivación para aplicación en otros tipos MOF y soportes.







Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Industrial and Engineering Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jiec](http://www.elsevier.com/locate/jiec)

## Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration

Lilian Sarango<sup>a,b</sup>, Lorena Paseta<sup>a</sup>, Marta Navarro<sup>a</sup>, Beatriz Zornoza<sup>a</sup>, Joaquín Coronas<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Chemical and Environmental Engineering Department and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain<sup>b</sup> Electronics Engineering Career, Salesian Polytechnic University, Cuenca, Ecuador

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 June 2017

Received in revised form 19 September 2017

Accepted 28 September 2017

Available online 8 October 2017

#### Keywords:

Dip-coating

Thin film nanocomposite membrane

Organic solvent nanofiltration

Metal-organic framework

Zeolitic imidazolate framework

### ABSTRACT

ZIF-8 and ZIF-67 particles, with sizes of  $70 \pm 10$  nm and  $240 \pm 40$  nm, respectively, were deposited by dip-coating on top of polyimide P84<sup>®</sup> asymmetric supports. In the best conditions, this gives rise to a MOF (metal-organic framework) monolayer which remains on the polyimide support during the interfacial polymerization of polyamide carried out to produce a thin film nanocomposite membrane for organic solvent nanofiltration (OSN). This method is simple, shorter and is environmentally friendly, since no excess MOF is lost during the interfacial polymerization, exhibiting good OSN results: dye rejection of 90% together with a high methanol permeance of  $8.7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ .

© 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

### Introduction

In recent decades, organic solvent nanofiltration (OSN) with membranes has been very attractive due to its high separation efficiency and low equipment costs and energy consumption [1]. Materials that have been explored for the manufacture of high-performance composite membranes include carbon nanotubes [2], graphene [3], metal-organic frameworks (MOFs) [4], and covalent organic frameworks (COFs) [5], among others. MOFs are of great interest due to the exceptional properties of the design and functionalization of their pores, their high specific surface area and their easy synthesis, contributing to several membrane applications such as gas separation (GS) [6], reverse osmosis (RO) [7], pervaporation (PV) [8], nanofiltration (NF) [4,9,10] and wastewater treatment [11]. Two types of polymer membranes can be found for NF and RO processes in terms of structure: integrally skinned asymmetric (ISA) membranes and

thin film composite (TFC) membranes. ISA membranes consist of a selective thin layer supported on a more porous layer of the same material [12]. TFC membranes comprise a non-woven support at the bottom, an intermediate layer with an asymmetric porous structure, and a selective ultrathin film at the top. One of the most commonly used porous supports are polyimides (PI) owing to their unique physicochemical properties such as their resistance to high temperatures, radiation and chemical attack, their good mechanical strength and their superior insulation properties [13,14]. The ultrathin selective layer is fabricated by the interfacial polymerization (IP) method [15]. This is carried out through a polycondensation reaction between two monomers present in two immiscible solutions: *m*-phenylenediamine (MPD) aqueous and trimesoyl chloride (TMC) organic phases. As a consequence of this process, a thin barrier of polyamide (PA) is formed at the interface of the immiscible solutions giving rise to high solvent permeance and good retention of solutes [16,17].

**Abbreviations:** ATR, attenuated total reflection; BET, Brunauer–Emmett–Teller; COF, covalent organic frameworks; CR, Congo Red; DC, dip-coating; DMF, *N,N*-dimethylformamide; EA, ethyl acetate; EDX, energy-dispersive X-ray spectroscopy; ETD, Everhart–Thornley detector; FEG, field emission gun; FIB, focused ion beam; FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy; GS, gas separation; HAD, hexanediamine; HKUST-1, Hong Kong University of Science and Technology-1; H-Melm, 2-methylimidazole; IP, interfacial polymerization; IPA, isopropyl alcohol; ISA, integrally skinned asymmetric; ISG, in situ growth; LBL, layer-by-layer; MeOH, methanol; MMM, mixed matrix membrane; MOF, metal-organic framework; MPD, *m*-phenylenediamine; NF, nanofiltration; OSN, organic solvent nanofiltration; PA, polyamide; PDMS, polydimethylsiloxane; PEG, polyethyleneglycol; PI, polyimide; PP, polypropylene; PS, polystyrene; PSF, polysulfone; PV, pervaporation; RB, Reactive Black; RO, reverse osmosis; SDTA, single differential thermal analysis; SEM, scanning electron microscopy; SO, styrene oligomers; SOD, code for the ZIF structure with the same topology than zeolite sodalite; SY, Sunset Yellow; TFC, thin film composite; TFN, thin film nanocomposite; TGA, thermogravimetric analyses; THF, tetrahydrofuran; TLD, through lens detector; TMC, trimesoyl chloride; UV, ultraviolet; XRD, X-ray diffraction; ZIF, zeolite imidazole framework.

\* Corresponding author.

E-mail address: [coronas@unizar.es](mailto:coronas@unizar.es) (J. Coronas).

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.053>

1226-086X/© 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.



With the aim of increasing the permeate flux without affecting the rejection, porous nanoparticles can be incorporated within the PA layer of TFC membranes producing the so-called thin film nanocomposite (TFN) membranes [18]. However, there remain several limitations such as the thickness of the skin layer [19,20], and the difficulty of nanoparticle (MOF) positioning in the TFN [21]. In fact, conventional interfacial polymerization is poorly controllable because the reaction is completed in a few seconds, which represents a great challenge for forming a thin but defect-free skin layer. Therefore, the development of a method which initially controls the formation of a MOF monolayer avoiding aggregation is essential. In this context, Gevers et al. [22,23] tested the dispersion of silica, carbon and zeolite (ZSM-5) inorganic fillers in a PDMS polymer matrix. Besides the enhancement of OSN, this strategy led to the reinforcement of the polymer and its anti-swelling properties. The incorporation of MOFs as fillers for the preparation of OSN membranes was first explored by Basu et al. [24] who incorporated  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , MIL-47, MIL-53(Al) and ZIF-8 dispersed into PDMS. This resulted in enhanced permeances with lower solute rejections compared with the pure PDMS/PI membrane (due to the poor adhesion of MOFs to PDMS). Campbell et al. [25] produced composite membranes by the in situ growth (ISG) method of HKUST-1 crystals on PI P84<sup>®</sup> asymmetric supports. These membranes demonstrated higher rejections in the treatment of styrene oligomer suspensions in acetone with a lower flux decline than those observed without the MOF. Sorribas et al. [4] prepared TFN membranes on PI P84<sup>®</sup> asymmetric supports by dispersing several MOFs (ZIF-8, MIL-53(Al),  $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al) and MIL-101(Cr)) in the organic phase before the IP reaction. These TFN membranes showed higher methanol and THF fluxes than commercial OSN membranes. Wang et al. [26] reported a similar procedure with ZIF-8 nanoparticles in the aqueous phase, in the organic phase, or in the two phases to produce a modified PA selective layer on asymmetric polysulfone (PSF). Wang et al. [27] used a layer-by-layer (LBL) method via ZIF-8 in-situ growth followed by IP to obtain TFN membranes containing ZIF-8.

These studies indicate that the development of OSN membranes faces challenges mainly in terms of the formation of defect-free skin layers with minimal thicknesses and of highly stable and selective operation. In this work, we propose a dip-coating method [28] for the controlled dispersion of MOF nanoparticles in TFN membranes. MOFs ZIF-8 [29] and ZIF-67 [30] (see Fig. 1) were chosen to create homogeneous monolayers on the surface of an asymmetric porous PI P84<sup>®</sup> support after which the IP was carried out to produce PA-based TFN membranes. The membranes were applied in the OSN of methanol-dye solutions.

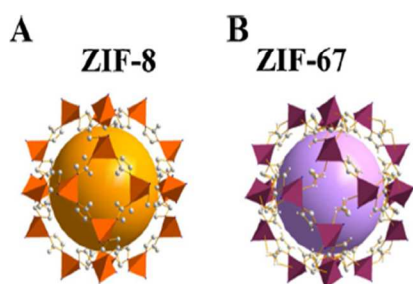


Fig. 1. Building blocks of: (A) ZIF-8 and (B) ZIF-67. These structures were made with software Diamond 3.2 using the corresponding CIF files [30].

## Experimental

### Materials

Polyimide P84<sup>®</sup> (PI – HP Polymer GmbH),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% purity, Sigma–Aldrich),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% purity, Sigma–Aldrich), 2-methylimidazole (mIm, 99%), methanol (99% purity, Scharlab), *m*-phenylenediamine (MPD – 99%, Sigma–Aldrich), DMF (99.5%, Scharlab), dimethylsulfoxide (DMSO – synthesis grade, Scharlab), trymesoyl chloride (TMC – 98%, Sigma–Aldrich), hexane (99%, Scharlab), isopropyl alcohol (IPA – 99.5%, Scharlab), hexanediamine (HDA – 98%, Sigma–Aldrich), polyethyleneglycol (grade of PEG synthesis, Scharlab), Sunset Yellow (SY – 90% dye content, Sigma–Aldrich) and polypropylene (PP, Freudenberg Performance Materials) were used as received without further purification.

### Synthesis of MOFs

ZIF-8 was synthesized based on the methodology reported elsewhere [31]. The following molar composition was used: 1 Zn: 8 H-Melm: 700 MeOH.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.47 g) and 2-methylimidazole (1 g) were separately dissolved in 22.37 mL of methanol each. Then the solution of the ligand was poured on that of the salt and the resulting solution was stirred for 10 min. This produced a white dispersion containing ZIF-8 nanosized crystals.

ZIF-67 was synthesized based on a previously reported molar composition [32], with an adaptation to 1 Co: 8 H-Melm: 700 MeOH (from 1:4:700)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.47 g) and 2-methylimidazole (1 g) were separately dissolved in 22.67 mL of methanol each. Then the solution of the ligand was poured on that of the salt and the resulting solution was stirred for 10 min. A purple coloration indicated the formation of ZIF-67. The ZIF-8 and ZIF-67 suspensions were directly used for support dip coating without any modification.

### Preparation of porous substrates of P84<sup>®</sup>

A polymer dope solution was prepared by dissolving 24 wt.% polyimide (P84<sup>®</sup>) in DMSO and stirring it overnight until complete dissolution. The viscous solution formed was allowed to stand until complete removal of the air bubbles. The dope solution was then cast on a non-woven PP sheet attached to a glass plate using the casting knife set Elcometer 4340 Automatic Film Applicator, at a thickness of 250  $\mu\text{m}$  and at a speed of 0.04  $\text{m s}^{-1}$ . Immediately after casting, the polymer membrane was immersed in a distilled water bath at 20 °C where phase inversion occurred. After 10 min, the coagulation bath was replaced with fresh distilled water and the substrates were left there for 1 h.

The asymmetric P84<sup>®</sup> supports were then immersed in two successive baths of IPA for 1 h each to remove any remains of water and DMSO [33]. Afterwards, a cross-linking process took place consisting of immersion in a bath of 120  $\text{g L}^{-1}$  of HDA in IPA for 16 h to increase the stability of the support in organic solvents. Four successive baths with IPA were then applied to remove traces of HDA from the supports. The supports were then immersed overnight in a PEG/IPA solution at a volume ratio of 3:2 to prevent pore collapse [9] and subsequently wiped with tissue paper to remove PEG excess.

### Preparation of homogeneous MOF@PI support by dip-coating technique

Small disk supports of PI P84<sup>®</sup> (12.0  $\text{cm}^2$ ) for characterization and large disk supports of the same material (60.8  $\text{cm}^2$ ) for nanofiltration testing were dip coated with the suspensions of



ZIF-8 and ZIF-67 freshly prepared (see Section “Synthesis of MOFs”). After allowing 10 s for the entry into the suspension, the P84® supports were dip-coated for 10 min. The supports were then removed from the suspension for 10 s and dried overnight at 65 °C giving rise to ZIF-coated supports, named MOF@PI\_1L. The name MOF@PI\_2L was used for twice coated supports, repeating the procedure described above with an intermediate drying of 20 min at 65 °C. The large supports were placed in a glass filtration holder to facilitate the next step (see below). For the purpose of characterization, the remaining ZIF-8 and ZIF-67 suspensions were collected by repeated centrifugation (12,000 rpm and 15 min), rinsed with methanol three times, and dried overnight at 65 °C.

#### Preparation of PA/MOF membrane by interfacial polymerization (IP)

A polyamide (PA) thin layer was synthesized on ZIF-8@PI and ZIF-67@PI supports by interfacial polymerization (IP) to form PA/ZIF-8 and PA/ZIF-67 membranes, respectively. For this purpose, 30 mL of an aqueous solution of 2% (w/v) MPD was poured over the membranes and after 2 min the excess solution was removed and the membrane was wiped with tissue paper. Then, 30 mL of a 0.1% (w/v) TMC in hexane solution was added for 1 min to form the ultra-thin layer by IP. Before removing the excess solution, 10 mL of hexane was added to stop the reaction. Then, 10 mL of hexane was added to remove the unreacted TMC, and finally 10 mL of deionized water. TFC membranes were prepared following the same procedure as for the TFN membranes but without the MOF dip-coating. The formed PA/MOF membranes were stored in deionized water. Two post-treatments were applied to the TFC and TFN membranes. The first consisted of bath in a 50 mL DMF for 10 min at 20 °C. The second consisted of filtering DMF for 10 min at a pressure of 20 bar at 25 °C, right after 30 min of OSN (see below) [4]. The PA/MOF TFN membranes prepared using different MOF@PI supports were named PA/MOF\_xL, where x = 1–2 indicating the number of MOF dip-coatings carried out on the PI P84® support.

#### Characterization

The surfaces and cross-sectional areas of the MOF@PI and PA/MOF samples were observed by scanning electron microscopy (SEM) using an Inspect-F (FEI) microscope operated at 15 kW. Cross-sections of the membranes were prepared by freeze-fracturing after immersion in liquid N<sub>2</sub> and subsequently coated with Pt. The MOF monolayer embedded between the PA and the PI support was also observed by means of a dual beam FIB/SEM (Nova NanoLab 200, FEI) equipped with an Everhart-Thornley Detector/Through Lens Detector (ETD/TLD) for secondary electron images. After the Au/Pt sputtering of the sample, the region of interest was protected via Pt deposition: a first electron deposition (at 5 kV and 1.6 nA) of 300 nm followed by a second ion (i<sup>+</sup>) deposition (at 30 kV and 0.3 nA) of 1 μm. SEM images were taken at 5 kV with a Field Emission Gun (FEG) column, and a combined Ga-based 30 kV ion beam (3 nA for cross-section and 10–50 pA for cleaning cross-section) was used to cross-section the PA/MOF membrane. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was conducted for chemical analysis of the MOF layers added to the membranes. The average particle size was calculated using Image J 1.50i software by counting at least 250 particles. The Sturges method was used to construct the particle size histogram [34]. To facilitate the calculation of the MOF coating area on the PI P84® porous support, a specific code for reading and processing SEM images was designed using MATLAB software. Powder X-ray diffraction (XRD) of MOF crystals was performed at room temperature using a D-Max Rigaku diffractometer with a copper anode and a graphite monochromator to select the Cu Kα1

( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) radiation. The data were collected in the range  $2\theta = 2.5\text{--}40^\circ$  and the scan speed was  $0.01^\circ \text{ s}^{-1}$ . Thermogravimetric analyses (TGA) of MOFs were performed using a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Samples (10 mg) placed in 70 μL alumina pans were heated in an air flow from 25 to 900 °C at a heating rate of  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ . Nitrogen adsorption-desorption measurements of MOF crystals were done in a Micrometrics Tristar 3000, and the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used to calculate the corresponding specified surface areas. The experiments were performed at 77 K under variable relative pressure and the samples were degassed at 200 °C for 8 h. FTIR-ATR (Fourier transform infrared spectroscopy attenuated total reflection) spectra were collected in a Bruker Vertex 70 spectrophotometer with a DTGS (detector for Fourier transform spectroscopy) detector and diamond ATR Golden Gate. The wavenumber range measured in every case was between 500 and  $4500 \text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ . This was used to study the MOF-polymer molecular interactions. To detect the presence of the MOFs in the thin film, the spectrum of the TFC membrane was subtracted from the spectra of the MOF@PI and PA/MOF membranes. The contact angle of the membranes was measured with a Krüss DSA 10 MK2 by dripping a water drop at three different places on each surface examined.

#### Membrane performance

Nanofiltration experiments were performed in a dead-end membrane module (Sterlitech HP4750I). The feed consisted of 250 mL of  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of Sunset Yellow (SY,  $450 \text{ g mol}^{-1}$ ) in methanol, which permeated through the membrane located at the bottom of the module. To adjust the membrane to the module, only  $12 \text{ cm}^2$  of the center of the membrane was selected as the effective area. The experiments were carried out at 20 °C and 20 bar of pressure and under constant stirring, being stronger working conditions than those normally used in OSN [10,25]. Once the process was stable, after approximately 30 min, 3 mL of both permeate and residue were taken for further analysis. The membrane was then subjected to additional post-treatment by filtering DMF for 10 min at 20 bar and finally an extra nanofiltration experiment was carried out. The methanol in the samples was allowed to evaporate and was then replaced by 3 mL of deionized water. The absorbance of each sample was measured using a UV spectrometer (Jasco V-670 spectrophotometer) at the maximum absorbance wavelength of SY (480 nm). Afterwards, the concentration was obtained by means of a calibration curve. Permeation and rejection were calculated with Eqs. S1–S3 in the ESI. The standard deviations of permeance and rejections of PA/ZIF-8 correspond to an average from 3 to 4 different membranes.

Finally, to corroborate the crystallinity preservation of the MOF after the IP and OSN processes, the IP was directly carried out (*i.e.* without the presence of the P84® support) on both MOFs ZIF-8 and ZIF-67 at the same conditions described above with the difference that in this case both solutions (organic and aqueous with TMC and MPD, respectively) were mixed together under stirring. The MOF concentration in the formed unsupported PA/MOF composites was 0.6% (w/v) instead of typical 0.2% (w/v) [4]. This was to favor the MOF detection by XRD. In addition, these composites were treated with a DMF bath during 10 min and put in the SY methanol feed solution during one day to simulate the OSN process.

## Results and discussion

#### MOFs characterization

The ZIF-8 and ZIF-67 crystalline structures were confirmed by X-ray diffraction (see Fig. 2), both having the same sod type



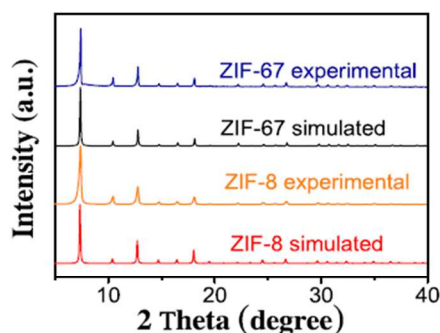


Fig. 2. Simulated and experimental XRD patterns of ZIF-8 and ZIF-67. The simulated patterns were obtained using the corresponding CIF files [30].

topology and thus similar patterns. Their thermal stability was determined by TGA (see Fig. S1 in the ESI). The adsorption/desorption isotherms exhibit the expected rapid increase in nitrogen adsorption at very low relative pressure and a nearly constant adsorption at high relative pressure, corresponding to type I isotherms in agreement with the microporous structures of ZIF-8 and ZIF-67 (see Fig. S2 in the ESI). The specific surface areas ( $1536$  and  $1574 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for ZIF-8 and ZIF-67, respectively) are in agreement with previously reported values [4,32].

#### Membrane characterization

Fig. 3A and C shows a homogeneous monolayer of ZIF-8 and ZIF-67 crystals deposited by dip-coating on the porous PI P84® support. Fig. S3 in the ESI shows the SEM images used to calculate

the percentage of coated area of ZIF-8@PI\_1L and ZIF-67@PI\_1L treated supports (see Table S1 in the ESI),  $99.6 \pm 0.5\%$  and  $59.5 \pm 1.6\%$ , respectively. These different coating yields have to be related to the different particle sizes of the two MOFs [35]. The average particle sizes of the crystals in the continuous layers are  $70 \pm 10 \text{ nm}$  for ZIF-8 and  $240 \pm 40 \text{ nm}$  for ZIF-67 (see Fig. S4 in the ESI). Smaller nanoparticles have a larger contact area per unit volume favoring possible interactions between them and with the membrane support surface. ZIF-8@PI\_2L and ZIF-67@PI\_2L were obtained after depositing by dip coating a second layer of the respective MOFs on top of MOF@PI\_1L. For ZIF-8@PI\_2L supports (Fig. 3B) the coating area remains at  $99.8 \pm 0.1\%$ , within the error comparable to the ZIF-8@PI\_1L, while ZIF-67@PI\_2L supports (Fig. 3D) exhibit an enhancement in the coating area to  $90.7 \pm 6.1\%$  suggesting that most of the voids generated during the first coating were filled (see Fig. S3 from the ESI). EDX mapping in Fig. S5 shows homogeneous distributions of Zn and Co contents with atomic compositions (Fig. S5E) of  $11.2 \pm 0.8 \text{ wt\%}$  and  $12.5 \pm 0.4 \text{ wt\%}$  for ZIF-8@PI\_1L and ZIF-8@PI\_2L, respectively, and of  $18.4 \pm 0.3 \text{ wt\%}$  and  $22.7 \pm 0.9 \text{ wt\%}$  for ZIF-67@PI\_1L and ZIF-67@PI\_2L, respectively. As expected, the content of metal increased when two MOF coatings were carried out. Moreover, the content of Zn is lower than that of Co, due to the small particle size of ZIF-8 that allowed a higher detection of support because of the penetration of the mapping technique.

The typical ring-like structures of the TFC membranes also appeared in the TFN membranes prepared from the previously coated MOFs@PI substrates (see Fig. 4A, D–F). Thus the corresponding top selective PA layers seem to be formed by interfacial polymerization on the typical asymmetrical structure of P84® support (Fig. 4B). The PA/ZIF-8 membrane shows rough surfaces with some protuberances, but there are no interfacial gaps on its surface. It is also observed that the PA and PA/ZIF-8\_1L

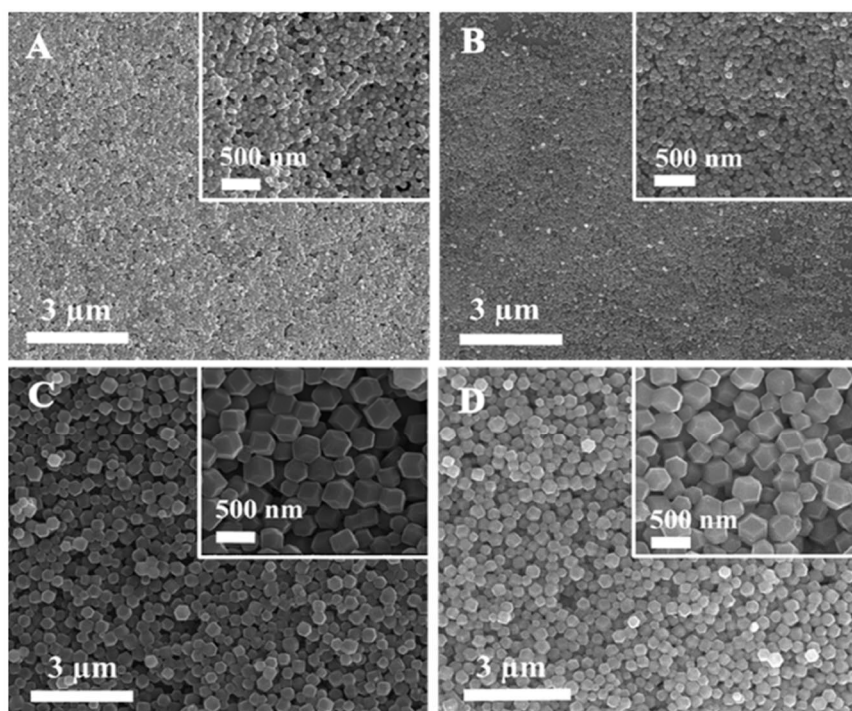


Fig. 3. SEM images of the coated support surfaces: (A) ZIF-8@PI\_1L, (B) ZIF-8@PI\_2L, (C) ZIF-67@PI\_1L and (D) ZIF-67@PI\_2L.



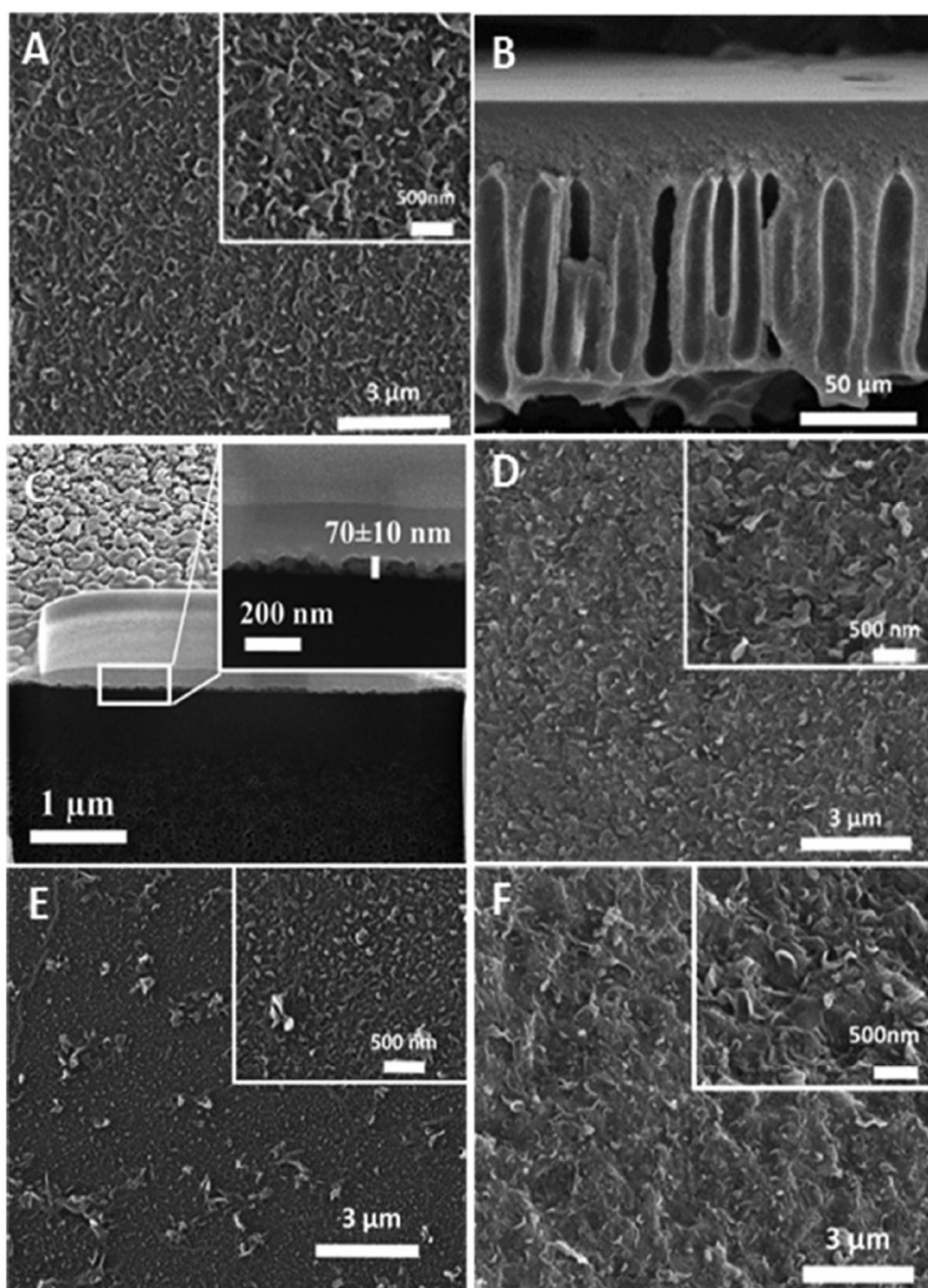


Fig. 4. SEM images of PA/ZIF-8\_1L membrane: (A) surface, (B) cross-section and (C) ion-induced SEM image showing the cross-section membrane using the dual beam technique. SEM images of the membrane surfaces: (D) PA/ZIF-8\_2L, (E) PA/ZIF-67\_1L and (F) PA/ZIF-67\_2L.

membranes show dense surfaces with no pinholes or nanoparticle agglomerates, indicating that PA was formed correctly on the ZIF-8@PI support (see Fig. 4A). The PA/ZIF-67\_1L membrane images (Fig. 4E and F) show that PA was not properly formed on the ZIF-67@PI support. This may be related to the larger particle size of this ZIF-67 which hindered proper PA-PI interaction. The PA/MOF\_2L membranes (Fig. 4D and F) were shown to have some bumps with rougher surfaces than the PA/MOF\_1L membranes. This suggests that the presence of the second MOF layer in some way hinders the access of the IP reactants to the surface of the PI

P84<sup>®</sup> substrate, reducing the degree of cross-linking of the selective PA layer and thus leading to slightly different surface morphologies. In fact, it has been reported that a high loading of ZIF-8 can decrease the degree of cross-linking in the PA thin film [7].

Moreover, Fig. 4A shows that the surface of the PA/ZIF-8\_1L membrane is uniform and almost free of defects. In the cross-section images of this membrane (Fig. 4B and C), the ZIF-8 nanoparticles cannot be clearly distinguished from the dense layer, indicating that the ZIF-8 coating was well integrated with the PA



layer because of the good compatibility between ZIF-8 and PA. Fig. 4C shows an image of the cross-section of the PA/ZIF-8\_1L membrane where the gray part corresponds to the platinum deposition used during the sample preparation. An amplification of this area (Fig. 4C inset) shows the PA/MOF\_1L layer protruding from the PI P84<sup>®</sup> support, with a thickness of  $70 \pm 10$  nm. The SEM images obtained from the upper surfaces of the PA/ZIF-8\_2L and PA/ZIF-67\_2L membranes are uneven due to the PA formed onto a thicker layer of MOF particles. Figs. S6A, B and C in the ESI shows the places at which EDX compositions (wt%) were obtained (Table S2 in the ESI), positions (1) and (2) being within the experimental error: (1) detached PA/ZIF-8\_2L with  $4.1 \pm 0.8$  wt% of Zn; (2) PA/ZIF-8\_2L with  $3.6 \pm 1.0$  wt% of Zn; (3) remained PA/ZIF-8\_2L with  $2.1 \pm 0.4$  wt%. This approached the content of Zn of  $1.9 \pm 0.9$  wt% corresponding to PA/ZIF-8\_1L (see Fig. S6F). Position (5) in Fig. S6D corresponds to PA/ZIF-67\_2L showing an irregular PA surface with 1.3 wt% of Co from the MOF (see Table S2 of the ESI). Fig. S6E shows an image of the cross-section of the PA/ZIF-67\_1L membrane where the PA/MOF layer, Pt coating and PI can be distinguished, with a thickness of  $240 \pm 40$  nm. As expected, these compositions are below those above discussed without the PA coating. In any event, the metal content values confirm the presence of the MOF after the IP process was carried out to obtain the corresponding TFN membranes. Moreover, they demonstrate the suitability of the dip-coating methodology used here to place the MOF particles on top of the PI P84<sup>®</sup> support without being eliminated during the IP process. Finally, a comment is due to the coating and membrane thicknesses: as a second coating was performed, the ZIF coverage increased, while the coating thickness approximately kept constant. In addition, the PA thickness achieved by interfacial polymerization is particularly small on top of protruding filler particles, what makes that ZIF@PI and PA/ZIF thicknesses are close.

Fig. 5A shows the ATR-FTIR spectra of the cross-linked PI P84<sup>®</sup> support, the MOF@PI and the ZIF-8 and ZIF-67 nanoparticles. The peaks at  $1348$  and  $1722$   $\text{cm}^{-1}$  in the spectrum of the cross-linked PI P84<sup>®</sup> support correspond to C—N and C=O bonds, respectively. New characteristic bands of  $1300$ – $690$   $\text{cm}^{-1}$  are observed in the ZIF-8@PI and ZIF-67@PI spectra indicating the presence of the two MOFs in the MOF@PI supports. Fig. 5B corresponds to the ATR-FTIR analysis of the PA and PA/MOF membranes. The PA/MOF membranes show peaks at  $1648$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretching vibrations of amide),  $1535$   $\text{cm}^{-1}$  (in-plane N—H bending and C—N stretching vibrations), and  $1467$  and  $1410$   $\text{cm}^{-1}$  (amide functional —NHCO—bond), related to the PA layer formed upon interfacial polymerization [9]. Specifically, in the PA/ZIF-8\_2L and PA/ZIF-67\_2L TFN membranes, new peaks appear from  $690$  to

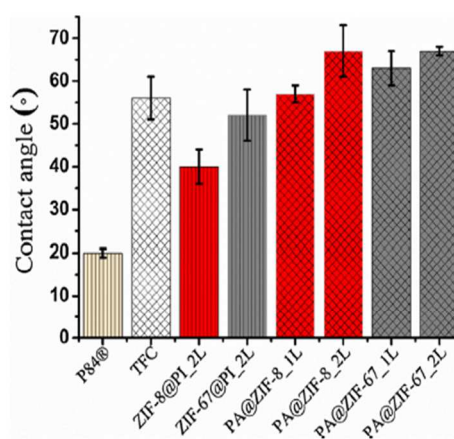


Fig. 6. Contact angles of the P84, TFN, ZIF-8@PI, ZIF-67@PI, PA/ZIF-8\_1L, PA/ZIF-8\_2L, PA/ZIF-67\_1L and PA/ZIF-67\_2L membranes.

$1300$   $\text{cm}^{-1}$  due to the presence of the MOFs. Membranes with two MOF coatings were used for this characterization to highlight the presence of ZIF-8 and ZIF-67 in the corresponding TFN membranes.

To study the membrane properties in terms of hydrophilicity/hydrophobicity, the contact angles of the PI, MOF@PI supports and the PA/MOF membranes (see Fig. 6) were measured. PI has a lower contact angle than ZIF-8@PI\_2L and ZIF-67@PI\_2L, due to the presence of the MOF layer on the porous support, which would increase surface hydrophobicity. On the other hand, the measurements of the contact angles can also be affected by the roughness of the surface favoring the entrapment of air bubbles [36]. Moreover, the porous structure of the support can absorb the superficial water giving rise to relatively low contact angles. The addition of PA to the selective layer allows a more impermeable and uniform surface, giving greater hydrophobicity to the membranes. The PA/ZIF-8 and PA/ZIF-67 membranes show higher contact angles than the bare PA membrane, which is again due to the hydrophobic character of ZIFs [4,26,27].

The MOF loading on the surface of the PA/ZIF-8\_2L and PA/ZIF-67\_2L membranes increases, while the PA layer coating on the MOF interlayer tends to be thinner than that of the pure PA membrane. The effect of the hydrophobic MOF layer was therefore more dominant on the contact angle value than the hydrophilic PA, in agreement with the findings of Wang et al. [27] for ZIF-8. Analogous behavior can be explained for ZIF-67 because of its similar chemical composition to ZIF-8 (both ZIFs share the same ligand) [30].

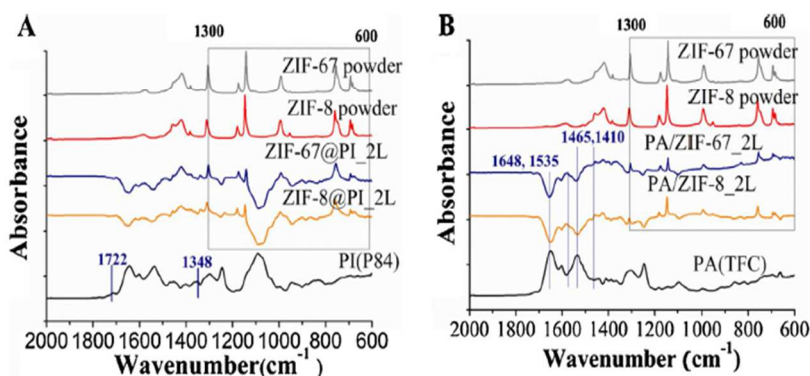


Fig. 5. ATR-FTIR spectra after subtracting in case of membranes the PI (P84<sup>®</sup>) (A) and the PA (TFC) (B) spectra: (A) PI (P84<sup>®</sup>), ZIF-8@PI\_2L, ZIF-67@PI\_2L membranes and ZIF-8 and ZIF-67 powders; (B) PA (TFC), PA/ZIF-8\_2L, PA/ZIF-67\_2L membranes and ZIF-8 and ZIF-67 powders.



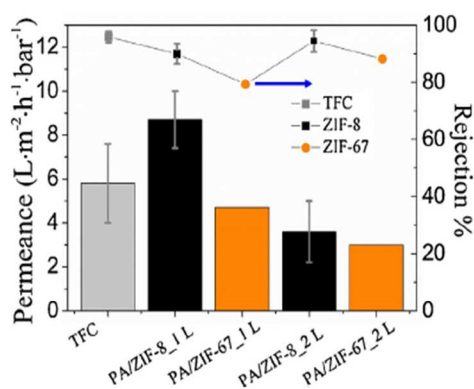


Fig. 7. Effect of solute on OSN using TFC (PA) and TFN membranes: PA/ZIF-8\_1L; PA/ZIF-8\_2L; PA/ZIF-67\_1L and PA/ZIF-67\_2L all with DMF bath and DMF filtration post-treatment applied. In case of PA/ZIF-8 membranes, the standard deviations were obtained averaging the results corresponding to 3–4 different membrane samples.

#### Membrane nanofiltration performance

Fig. 7 shows that the PA/ZIF-8\_1L and PA/ZIF-67\_1L membranes give a better performance ( $8.7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  with a 90% rejection and  $4.8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  with a 79.3% rejection, respectively). In addition, if compared with TFC membranes, the PA/ZIF-8\_1L shows a 150% enhancement in permeance, higher than those achieved with other methods with methanol (see Table 1). On the other hand, Volkov et al. [37] designed dense poly(acrylonitrile) (PAN) membranes modified with poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PTMSP), reporting a MeOH permeance of  $7.7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  and a retention of 90% for Remazol Brilliant Blue R ( $627 \text{ g mol}^{-1}$ ). TFN membranes with carbon nanotubes as fillers have also been

used for this purpose, achieving a MeOH permeance of  $6.3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  and a rejection of 91% for Brilliant Blue R ( $826 \text{ g mol}^{-1}$ ) [38].

The good results obtained with MeOH by membrane PA/ZIF-8-1L can be also explained by considering the properties of the solvent. The high dielectric constant of MeOH (32.6) accounts for its interaction with the hydrophilic support [39], while the relation between the kinetic diameter of MeOH (3.6 Å) [40] and the porosity of the sod type topology of both ZIFs with cavity diameters of 11.6 Å accessible through small pore windows with diameters of 3.46 Å (ZIF-8) and 3.43 Å (ZIF-67) [30,41] would suggest some limitation. Nevertheless, we believe that the presence of ZIF-8 brought new transport pathways for smaller MeOH as compares to the tested dye, Sunset Yellow (SY). In fact, the molecular weight and size of a molecule can also give us information about possible rejection [42]. In this case, SY, with weight  $452 \text{ g mol}^{-1}$  and an estimated molecular diameter of 1.2 nm [43], was rejected by our membrane. The rejection was lower for PA/ZIF-67 than for PA/ZIF-8-1L due to the presence of defects created by the deficient MOF-polymer contact, as seen above.

Regarding the surface charge influence on the membrane performance, the water isoelectric point is ca. 3.5 for the MPD-TMC composite membrane, the zeta potential being  $-30.5 \text{ mV}$  at pH 7.0 [44]. This suggests no electrostatic attraction with SY ( $\text{pK}_a$  10.5) in methanol which pH has to be neutral. This would discard the deprotonation of the dye, facilitating its rejection.

When the number of ZIF coatings was doubled, both membranes PA/ZIF-8\_2L ( $3.6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) and PA/ZIF-67\_2L ( $3.0 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) showed a decline in permeance in comparison with their corresponding PA/MOF\_1L and the TFC membranes (see Fig. 7), and only the PA/ZIF-8\_2L maintained a high dye rejection of 95%. This suggests that the two layers of ZIFs gave rise to a thicker transport controlling layer. In consequence, no further increase in the number or ZIF layers was studied

Table 1  
Different methods for the preparation of OSN composite membranes.

Method	Polymer/particle	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Thickness of top layer ( $\mu\text{m}$ )	Feed <sup>a</sup>	Permeance ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ )	Permeance <sup>b</sup> enhancement (%)	Rejection (%)	Ref.
In-situ polymerization (fillers dispersed in polymer)	PDMS/UZM-5	1–1.5	$5 \pm 2$	WC/ethyl acetate WC/toluene	0.6	NA	97–98	[22]
ISG (in situ growth)	P84 <sup>®</sup> /HKUST-1	16	$65 \pm 3$	PS/acetone	$15 \pm 2.7$	NA	59–86	[25]
Fillers dispersed in polymer	PDMS/ZIF-8	0.25–0.5	10	RB/IPA	0.5	NA	96	[24]
	PDMS/MIL-47	1–2	10		0.5	NA	98	
	PDMS/MIL-53(Al)	10–15	10		0.5	NA	98	
MOF in IP organic phase	PA/ZIF-8	$0.1 \pm 0.01$	0.2	SO/MeOH	$2.5 \pm 0.6$	139	96	[4]
	PA/NH <sub>2</sub> -MIL-53(Al)	$0.133 \pm 0.013$	0.2		1.8	128	99	
	PA/MIL-101 (Cr)	$0.047 \pm 0.006$	0.2		3.9	233	97	
MOF in both IP aqueous and organic phases	PA/ZIF-8	0.05	0.17–0.28	CR/water	2.3	202	99.9	[26]
LBL (layer by layer) (MOF on PSF) + IP	PA/ZIF-8	0.15	0.1–0.3	CR/water	2.7	179	99.2	[27]
Dip-coating + IP	PA/ZIF-8_1L	$0.07 \pm 0.01$	$0.07 \pm 0.01$	SY/MeOH	$8.7 \pm 1.3$	150	$90.0 \pm 3.9$	This work
	PA/ZIF-8_2L	$0.08 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$		$3.6 \pm 1.4$		$94.5 \pm 3.8$	
	PA/ZIF-67_1L	$0.24 \pm 0.04$	$0.240 \pm 0.04$	SY/MeOH	4.8		79.3	
	PA/ZIF-67_2L	$0.244 \pm 0.05$	$0.244 \pm 0.05$		3.0		88.2	

<sup>a</sup> W: Wilkinson catalyst  $925 \text{ g mol}^{-1}$ ; SO: styrene oligomers  $236 \text{ g mol}^{-1}$ ; CR: Congo Red  $697 \text{ g mol}^{-1}$ ; RB: Reactive Black 1017  $1017 \text{ g mol}^{-1}$ ; SY: Sunset Yellow  $452.4 \text{ g mol}^{-1}$ ; EA: ethyl acetate THF: tetrahydrofuran, PS: styrene oligomers  $450 \text{ g mol}^{-1}$ – $1500 \text{ g mol}^{-1}$ .

<sup>b</sup> The permeance enhancement was calculated from the permeance ratio of the TFN membrane to the TFC membrane.



considering that permeances below  $ca. 3.0 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , far below the performance of the own TFC membrane, would not be desirable.

The particle size of the filler is an important parameter in TFN membrane preparation as it influences the achievable permeance, as well as the surface properties of the membranes [45]. Table 1 summarizes a selection of methods developed for the preparation of OSN membranes previously reported with other fillers such as ZIF-8,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ ,  $\text{MIL-53(Al)}$ , HKUST-1, MIL-47, MIL-101(Cr) and UZM-5, whose particle sizes in general are larger than the nanoparticles used in this work. Figs. S6C and D in the ESI show low thicknesses of the top layers of the PA/MOFs, being  $80 \pm 10 \text{ nm}$  (PA/ZIF-8) and  $244 \pm 50 \text{ nm}$  (PA/ZIF-67), respectively, as compared with those in Table 1.

Unlike the conventional methods of preparing TFN membranes in which the nanoparticles are dispersed in either the aqueous or organic IP phases with poor control of their location (so that most of them may be washed out during the final stages of the TFN membrane preparation), the deposition of MOF nanoparticles by dip-coating on the membrane support allows their controlled location in the TFN film. This guarantees a homogeneous and continuous coverage of the support with the filler and allows a more rational use of reactants by avoiding their loss during the membrane washing in the IP process.

Finally, due to the small amount of ZIF material in the TFN [4] XRD was not useful to assess the crystallinity after the IP process. This agrees with similar situations in which small membrane thicknesses of ZIFs presented great difficulties for their direct structural characterization [41]. However, some small XRD peaks corresponding to the highest intensities of ZIF-8 and ZIF-67 can be observed in Fig. S7 for the different membrane samples studied here. Moreover, the FTIR observation (Fig. 5) is consistent with the prevalence of the ZIF structure upon the IP process, in agreement with the recent work by Echaide-Górriz et al. [46] where a non-supported thin PA film prepared *ad hoc* by the IP process with the MOF filler embedded was characterized by TEM confirming the presence of MIL-101(Cr). In addition, unsupported PA/MOF composites with a significant higher amount of MOF were prepared without the presence of the P84® support to corroborate by XRD (see Fig. 8) the preservation of the ZIF-8 and ZIF-67 structures after the IP process and in conditions that are stronger (besides the 10 min bath, 24 h under SY-methanol solution) than those used in the OSN experiments carried out here. Fig. 8 confirms that the crystallinity of the two MOFs was maintained in the just mentioned conditions.

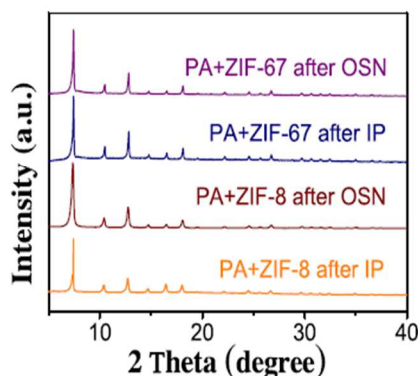


Fig. 8. XRD patterns of as prepared PA/ZIF-8 and PA/ZIF-67 unsupported composites and after being submitted to simulated OSN conditions (10 min in DMF and 24 h in SY-methanol solution).

## Conclusions

A dip-coating method has been developed as an alternative to the conventional method of preparing TFN membranes, in which the location of the MOF (ZIF-8 and ZIF-67) nanoparticles is controlled. This allows a simultaneous decrease in the agglomeration and savings in the use of reactants. The homogeneity and coverage of the monolayer of ZIF deposited on the PI P84® asymmetric porous supports was better with ZIF-8 particles, with the smallest particle size being  $70 \pm 10 \text{ nm}$ , than with ZIF-67 ( $240 \pm 40 \text{ nm}$  in size). The different characterizations confirmed the presence of the crystalline MOFs after the IP process that was carried out to obtain the corresponding TFN membranes. This highlights the suitability of the dip-coating technique used here for placing the MOF particles on top of the PI P84® support without being eliminated during the IP process. This in turn gave rise to TFN ZIF-8 containing membranes with high methanol permeance (up to  $8.7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , i.e. an increase of 150% in comparison with TFC membranes) while maintaining a high SY rejection. However, neither the use of ZIF-67 instead of ZIF-8 nor the application of two dip-coating steps produced an enhancement of the nanofiltration performance of the membranes achieved, probably due to the generation of defects and the creation of a PA layer which was too compact. In summary, the dip-coating methodology for controlling the location of MOF nanoparticles in TFN membranes presents an opportunity to minimize the costs and effort associated with their fabrication.

## Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) and FEDER (MAT2016-77290-R), the European Social Fund (ESF) and the Aragón Government (DGA, T05) is gratefully acknowledged. L.S. and L.P. are also grateful for respective Ph.D. grants from Becas Santander Universidades and Spanish MINECO FPI Program. The microscopy work was carried out in the Laboratorio de Microscopías Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA, Universidad de Zaragoza). The use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI (Universidad de Zaragoza) is also acknowledged.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.053>.

## References

- [1] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10735.
- [2] M.-B. Wu, Y. Lv, H.-C. Yang, L.-F. Liu, X. Zhang, Z.-K. Xu, *J. Membr. Sci.* 515 (2016) 238.
- [3] P. Wen, Y. Chen, X. Hu, B. Cheng, D. Liu, Y. Zhang, S. Nair, *J. Membr. Sci.* 535 (2017) 208.
- [4] S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Tellez, J. Coronas, A.G. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15201.
- [5] C. Wang, Z. Li, J. Chen, Z. Li, Y. Yin, L. Cao, Y. Zhong, H. Wu, *J. Membr. Sci.* 523 (2017) 273.
- [6] B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9522.
- [7] J.T. Duan, Y.C. Pan, F. Pacheco, E. Litwiller, Z.P. Lai, I. Pinnau, *J. Membr. Sci.* 476 (2015) 303.
- [8] X.L. Dong, Y.S. Lin, *Chem. Commun.* 49 (2013) 1196.
- [9] M.E.J. Solomon, Y. Bhole, A.G. Livingston, *J. Membr. Sci.* 423 (2012) 371.
- [10] J. Campbell, J.D.S. Burgal, G. Szekely, R.P. Davies, D.C. Braddock, A. Livingston, *J. Membr. Sci.* 503 (2016) 166.
- [11] M. Razali, J.F. Kim, M. Attfield, P.M. Budd, E. Drioli, Y.M. Lee, G. Szekely, *Green Chem.* 17 (2015) 5196.
- [12] S. Hermans, H. Mariën, C. Van Goethem, I.F.J. Vankelecom, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 8 (2015) 45.
- [13] L.S. White, *J. Membr. Sci.* 205 (2002) 191.

- [14] I. Soroko, M.P. Lopes, A. Livingston, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 152.
- [15] J.E. Cadotte, *ACS Symp. Ser.* 269 (1985) 273.
- [16] P. Vandezande, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 365.
- [17] M. Paul, S.D. Jons, *Polymer* 103 (2016) 417.
- [18] B.-H. Jeong, E.M.V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A.K. Ghosh, A. Jawor, *J. Membr. Sci.* 294 (2007) 1.
- [19] I.-C. Kim, J. Jegal, K.-H. Lee, *J. Polym. Sci. B* 40 (2002) 2151.
- [20] P.B. Kosaraju, K.K. Sirkar, *J. Membr. Sci.* 321 (2008) 155.
- [21] C. Van Goethem, R. Verbeke, S. Hermans, R. Bernstein, I.F.J. Vankelecom, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 16368.
- [22] L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, *Chem. Commun.* (2005) 2500.
- [23] L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, *J. Membr. Sci.* 278 (2006) 199.
- [24] S. Basu, M. Maes, A. Cano-Odena, L. Alaerts, D.E. De Vos, I.F.J. Vankelecom, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 190.
- [25] J. Campbell, G. Szekely, R.P. Davies, D.C. Braddock, A.G. Livingston, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 9260.
- [26] L. Wang, M. Fang, J. Liu, J. He, L. Deng, J. Li, J. Lei, *RSC Adv.* 5 (2015) 50942.
- [27] L.Y. Wang, M.Q. Fang, J. Liu, J. He, J.D. Li, J.D. Lei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 24082.
- [28] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, *Thin Solid Films* 201 (1991) 97.
- [29] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 10186.
- [30] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 319 (2008) 939.
- [31] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebecke, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1410.
- [32] W. Sun, X. Zhai, L. Zhao, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 59.
- [33] Y.H. See Toh, F.W. Lim, A.G. Livingston, *J. Membr. Sci.* 301 (2007) 3.
- [34] F.H. Aragón, P.E.N. de Souza, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *Phys. Rev. B* 407 (2012) 2601.
- [35] J. Benito, M. Fenero, S. Sorribas, B. Zornoza, K.J. Msayib, N.B. McKeown, C. Téllez, J. Coronas, Ignacio Gascón, *Colloids Surf. A* 470 (2015) 161.
- [36] D. Quéré, *Physica A* 313 (2002) 32.
- [37] A.V. Volkov, V.V. Parashchuk, D.F. Stamatialis, V.S. Khotimsky, V.V. Volkov, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* 333 (2009) 88.
- [38] S. Roy, S.A. Ntim, S. Mitra, K.K. Sirkar, *J. Membr. Sci.* 375 (2011) 81.
- [39] X. Yang, A. Livingston, L.F. Dos Santos, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 45.
- [40] C. Echaide-Górriz, S. Sorribas, C. Téllez, J. Coronas, *RSC Adv.* 6 (2016) 90417.
- [41] F. Cacho-Bailo, I. Matito-Martos, J. Perez-Carbajo, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, V. Sebastián, S. Calero, C. Téllez, J. Coronas, *Chem. Sci.* 8 (2017) 325.
- [42] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, *J. Membr. Sci.* 156 (1999) 29.
- [43] H.-S. Park, S.-W. Kang, L. Tortora, Y. Nastishin, D. Finotello, S. Kumar, O.D. Lavrentovich, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 16307.
- [44] M. Liu, D. Wu, S. Yu, C. Gao, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 205.
- [45] M.L. Lind, A.K. Ghosh, A. Jawor, X. Huang, W. Hou, Y. Yang, E.M.V. Hoek, *Langmuir* 25 (2009) 10139.
- [46] C. Echaide-Górriz, M. Navarro, C. Téllez, J. Coronas, *Dalton Trans.* 46 (2017) 6244.



## Electronic Supplementary information (ESI)

### Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration

Lilian Sarango,<sup>a,b</sup> Lorena Paseta,<sup>a</sup> Marta Navarro,<sup>a</sup> Beatriz Zornoza<sup>a</sup> and Joaquín Coronas<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Chemical and Environmental Engineering Department and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup>Electronics Engineering Career, Salesian Polytechnic University, Cuenca, Ecuador

\*Corresponding author: coronas@unizar.es

#### Table of Contents

**Equation S1:** Flux calculation.

**Equation S2:** Permeation calculation.

**Equation S3:** Rejection calculation.

**Table S1.** Percentages of coating areas of the MOF@PI membranes.

**Table S2.** Zn and Co EDX compositions corresponding to PA/MOFs TFN membranes. Points 1-5 are marked in Fig. S5.

**Table S3.** Performances of TFC (PA) and TFN (PA/MOFs) membranes.

**Figure S1.** TGA curves of: (A) ZIF-8 and (B) ZIF-67.

**Figure S2.** Nitrogen adsorption/desorption isotherms of: (A) ZIF-8 and (B) ZIF-67.

**Figure S3.** Examples of images used for the calculation of coating areas of: (A) ZIF-8@PI\_1L, (B) ZIF-8@PI\_2L, (C) ZIF-67@PI\_1L and (D) ZIF-67@PI\_2L.

**Figure S4.** Gauss fit for size particle calculated of: (A) ZIF-8@PI and (B) ZIF-67@PI.

**Figure S5.** Zn and Co EDX mappings corresponding to MOFs@PI membranes: (A) ZIF-8@PI\_1L, (B) ZIF-8@PI\_2L, (C) ZIF-67@PI\_1L, (D) ZIF-67@PI\_2L. The wt% average compositions from 3-4 different places of the same sample are shown in (E).

**Figure S6.** Cross-sectional electron microscopy images of: (A), (B) and (C) ZIF-8@PI\_2L; (D) ZIF-67@PI\_2L membranes; (E) ion-induced SEM image showing the cross-section membrane PA/ZIF-67\_1L using the dual beam technique; (F) ZIF-8@PI\_1L.

**Figure S7.** XRD patterns of membranes of: (A) PI (P84<sup>®</sup>), ZIF-8@PI\_1L and ZIF-67@PI\_1L; and (B) PA (TFC), PA/ZIF-8\_1L, PA/ZIF-8\_2L, PA/ZIF-67\_1L and PA/ZIF-67\_2L.

**Equations**

$$Q = \frac{V}{A \cdot t} = \left[ \frac{L}{m^2 \times h} \right] \quad (S1)$$

$$Permeance = \frac{Q}{\Delta P} = \left[ \frac{L}{m^2 \times h \times bar} \right] \quad (S2)$$

$$Rejection(\%) = \left( 1 - \frac{C_p}{C_r} \right) \times 100 \quad (S3)$$

- A     area of the membrane (m<sup>2</sup>).
- C<sub>p</sub>   concentration of component in permeate (mg/L)
- C<sub>r</sub>   concentration of component in retentate (mg/L)
- Q     flux (L/(m<sup>2</sup>·h))
- t     time for the collection of the permeate (h).
- V     filtrated volume (L).
- ΔP   pressure drop across the membrane (bar).

**Table S1.** Percentages of coating areas of the MOF@PI membranes.

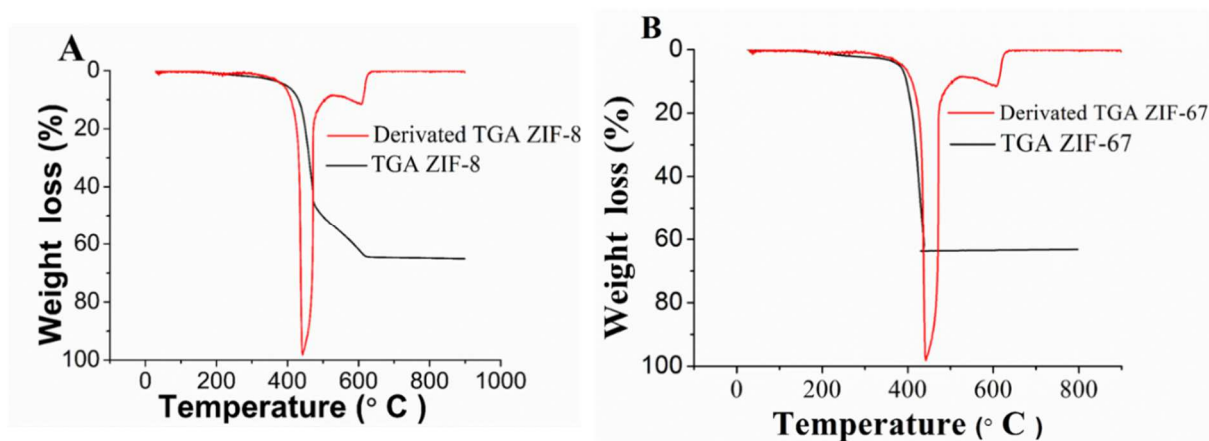
Membranes	Coating area (%)
ZIF-8@PI_1L	99.6±0.5
ZIF-8@PI_2L	99.8±0.1
ZIF- 67@PI _1L	59.5±1.6
ZIF- 67@PI _2L	90.7±6.1

**Table S2.** Zn and Co EDX compositions corresponding to PA/MOFs (TFN) membranes. Points 1-5 are marked in Fig. S5.

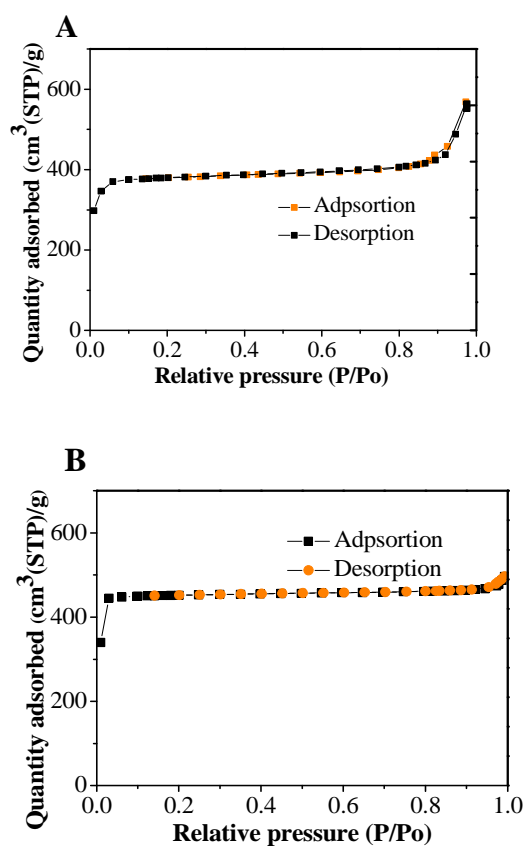
Position	Zn (wt%)	Co (wt%)
1	4.1±0.8	-
2	3.6±1.0	-
3	2.1±0.4	-
4	1.9±0.7	-
5	-	1.3

**Table S3.** Performances of TFC (PA) and TFN (PA/MOFs) membranes. The standard deviations of permeances and rejections for PA/ZIF-8\_1L and PA/ZIF\_2L were averaged from 3-4 different membranes.

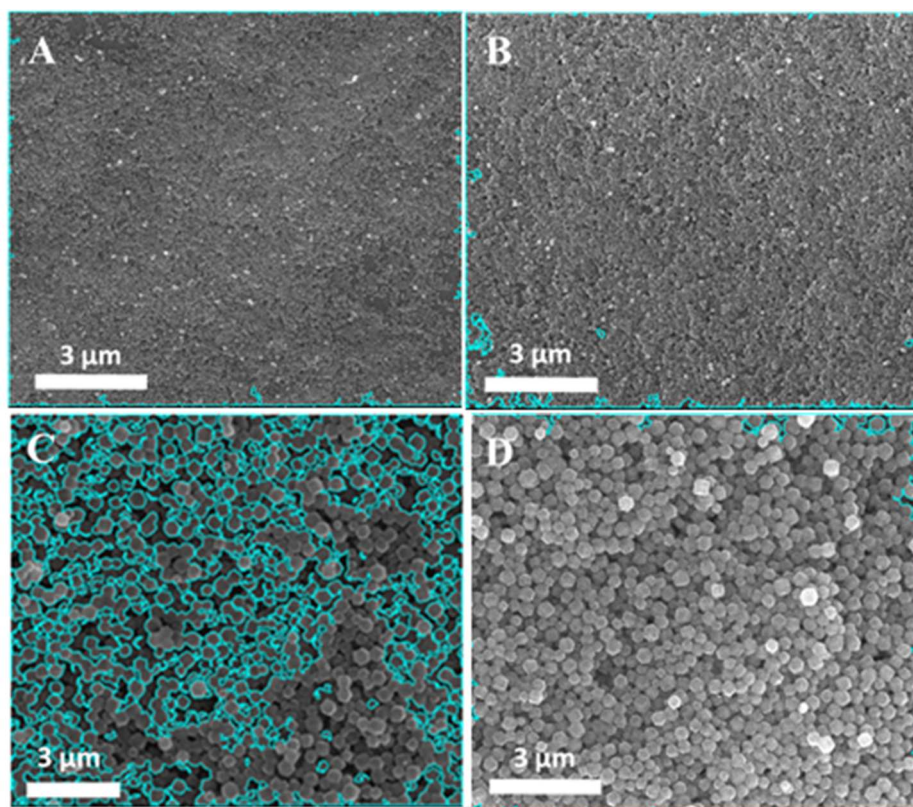
Membranes	Permeance ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ )	Rejection (%)
TFC	5.8±1.8	95.9±1.9
PA/ZIF-8_1L	8.7±1.3	90.0±3.9
PA/ZIF-8_2L	3.6±1.4	94.5±3.8
PA/ZIF-67_1L	4.8	79.3
PA/ZIF-67_2L	3.0	88.2



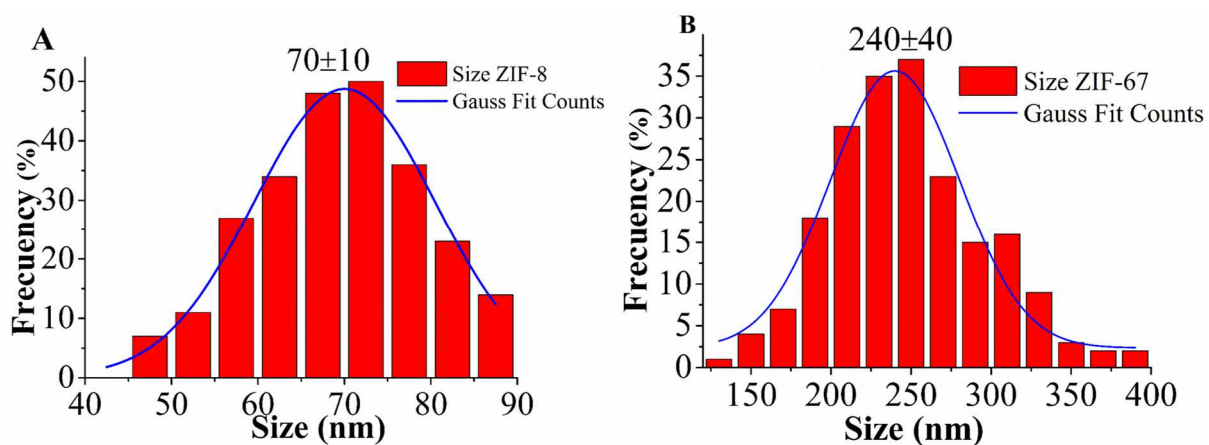
**Figure S1.** TGA isotherms of: (A) ZIF-8 and (B) ZIF-67.



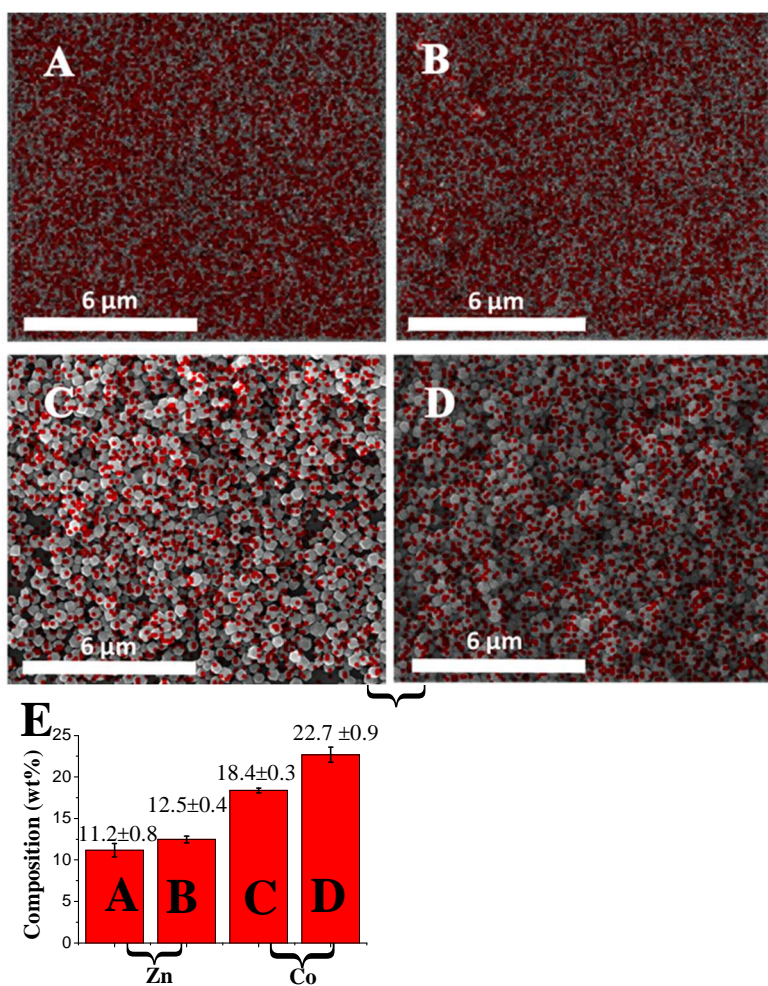
**Figure S2.** Nitrogen adsorption/desorption isotherms of: (A) ZIF-8, and (B) ZIF-67.



**Figure S3.** Examples of images used for the calculation of coating areas of: (A) ZIF-8@PI\_1L, (B) ZIF-8@PI\_2L, (C) ZIF-67@PI\_1L and (D) ZIF-67@PI\_2L. To calculate the coating areas given in Table S1, a specific code for reading and processing the corresponding SEM images was designed using MATLAB software.

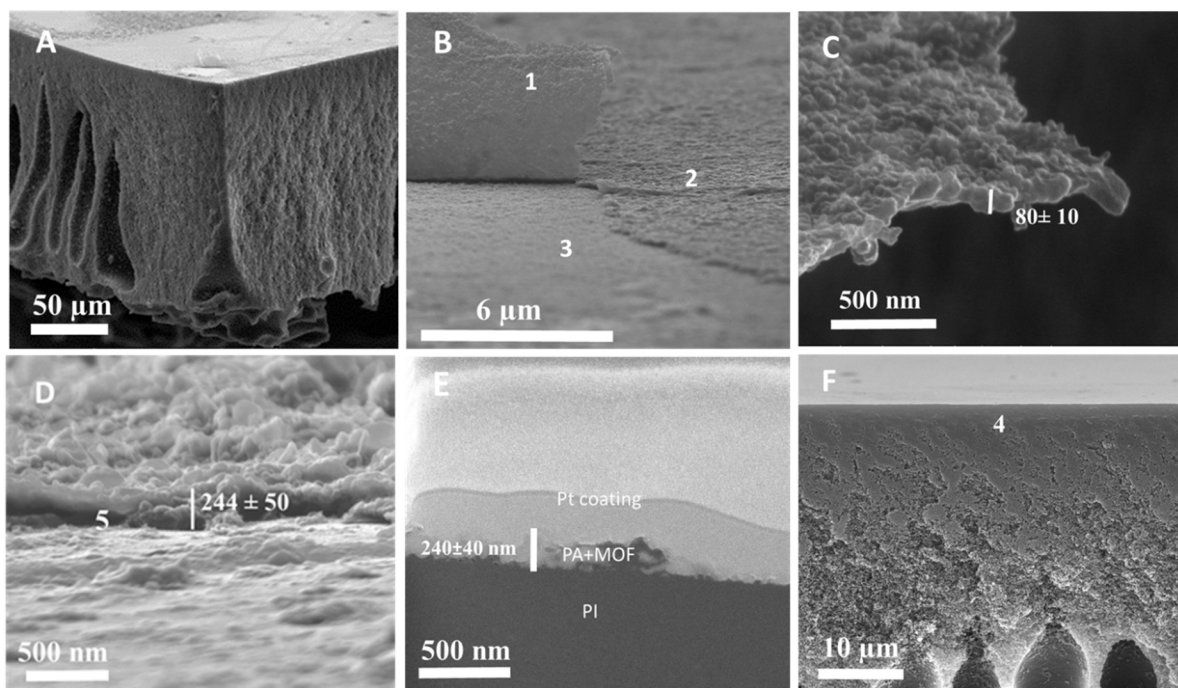


**Figure. S4.** Gauss fit for size particle calculated of: (A) ZIF-8@PI and (B) ZIF-67@PI.

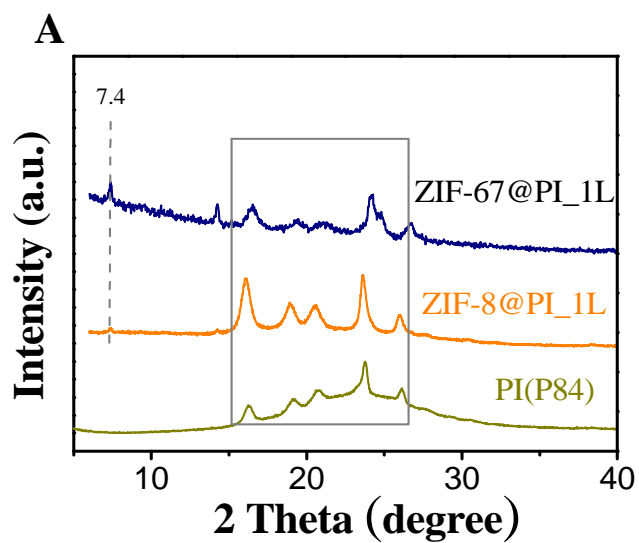


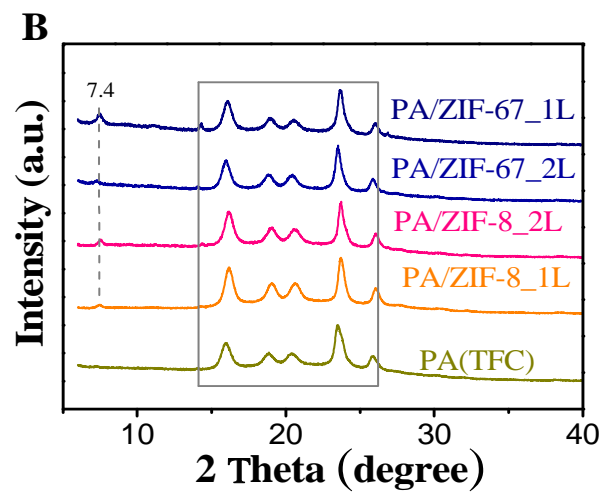
**Figure S5.** Zn and Co EDX mappings corresponding to MOFs@PI membranes: (A) ZIF-8@PI\_1L, (B) ZIF-8@PI\_2L, (C) ZIF-67@PI\_1L, (D) ZIF-67@PI\_2L. The wt% average compositions from 3-4 different places of the same sample are shown in (E).





**Figure S6.** Cross-sectional electron microscopy images of: (A), (B) and (C) ZIF-8@PI\_2L; (D) ZIF-67@PI\_2L membranes; (E) ion-induced SEM image showing the cross-section membrane PA/ZIF-67\_1L using the dual beam technique; (F) ZIF-8@PI\_1L.





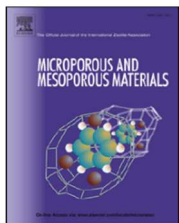
**Figure S7.** XRD patterns of membranes of: (A) PI (P84<sup>®</sup>), ZIF-8@PI\_1L and ZIF-67@PI\_1L; and (B) PA (TFC), PA/ZIF-8\_1L, PA/ZIF-8\_2L, PA/ZIF-67\_1L and PA/ZIF-67\_2L.



# CAPITULO 4

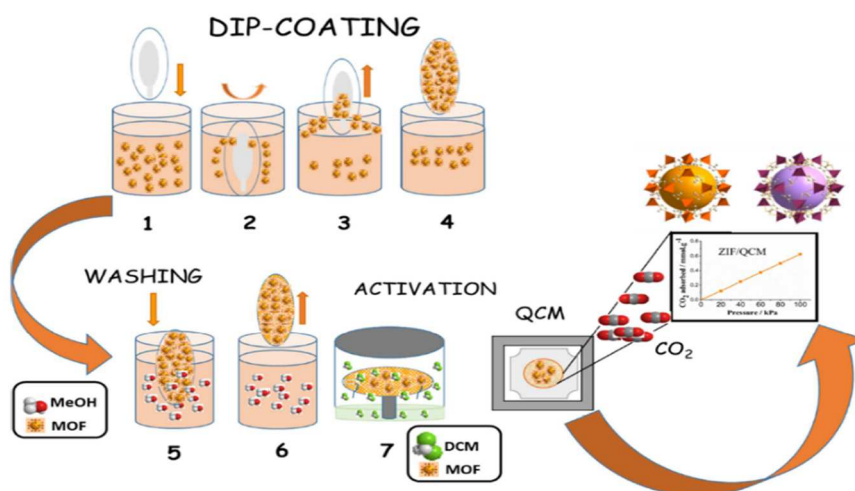
**Recubrimientos finos homogéneos de estructuras zeolíticas de tipo imidazolato (ZIF) preparadas sobre sensores de cristal de cuarzo para la adsorción de CO<sub>2</sub>**

## Recubrimientos finos homogéneos de estructuras zeolíticas de tipo imidazolato (ZIF) preparadas sobre sensores de cristal de cuarzo para la adsorción de CO<sub>2</sub>



Lilian Sarango, Javier Benito, Ignacio Gascón, Beatriz Zornoza, and Joaquín Coronas, **Homogeneous thin coatings of zeolitic imidazolate frameworks prepared on quartz crystal sensors for CO<sub>2</sub> adsorption**, *Microporous and Mesoporous Materials* 272 (2018) 44–52

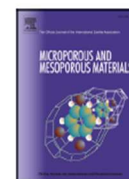
Resumen: Se han fabricado películas finas estructuradas zeolíticas de imidazolato (ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 y ZIF-93) mediante un sencillo método de recubrimiento por inmersión en sustratos de vidrio y microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), previamente funcionalizados. Se obtuvieron recubrimientos homogéneos con tamaños de cristales de  $65 \pm 20$ ,  $285 \pm 96$ ,  $61 \pm 20$  y  $72 \pm 21$  nm para ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 y ZIF-93, respectivamente. Tras la caracterización de los ZIF y recubrimientos por XRD, TGA, SEM, FTIR, medición del ángulo de contacto y adsorción de N<sub>2</sub> cabe destacar que los recubrimientos de ZIFs se expusieron a vapores de diclorometano para su activación. La adsorción de CO<sub>2</sub> de los revestimientos se estudió a continuación usando un dispositivo QCM. La metodología presentada en este trabajo es simple y podría utilizarse para estudios de otros sensores de gas basados en MOF.





Contents lists available at ScienceDirect

## Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/micromeso](http://www.elsevier.com/locate/micromeso)Homogeneous thin coatings of zeolitic imidazolate frameworks prepared on quartz crystal sensors for CO<sub>2</sub> adsorptionLilian Sarango<sup>a,b</sup>, Javier Benito<sup>c</sup>, Ignacio Gascón<sup>c</sup>, Beatriz Zornoza<sup>a</sup>, Joaquín Coronas<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Chemical and Environmental Engineering Department and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain<sup>b</sup> Electronics Engineering Career, Salesian Polytechnic University, Cuenca, Ecuador<sup>c</sup> Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Metal-organic framework  
Zeolitic imidazolate framework  
Dip-coating  
Quartz crystal microbalance  
CO<sub>2</sub> adsorption

## ABSTRACT

Thin films of four zeolitic-imidazolate frameworks (ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7, and ZIF-93) have been fabricated by a dip-coating method on glass and quartz crystal microbalance (QCM) substrates. Homogeneous coatings with sizes of crystals of  $65 \pm 20$ ,  $285 \pm 96$ ,  $61 \pm 20$  and  $72 \pm 21$  nm for ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7, and ZIF-93, respectively, were obtained. Upon characterization of the ZIFs and coatings by XRD, TGA, SEM, FTIR, contact angle measurement and N<sub>2</sub> adsorption, the coatings were exposed to vapors of dichloromethane for activation. The CO<sub>2</sub> adsorption of the coatings was then studied using a QCM device.

## 1. Introduction

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are a subclass of metal-organic frameworks (MOFs) with imidazolate type ligands [1]. ZIFs are porous crystalline solids in which tetrahedral divalent metal ions ( $M = Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) are connected via coordination bonds to an imidazole derivative (Im) [1,2]. The fact that the M-Im-M angle is similar to the Si-O-Si angle ( $145^\circ$ ) in zeolites has led to the synthesis of a large number of ZIFs with zeolite-type tetrahedral topologies [3]. ZIFs exhibit permanent porosity and high thermal and chemical stabilities, which make them attractive materials for application in diverse fields such as catalysis [4], biomedicine [5,6], gas separation [7,8], organic solvent nanofiltration [9,10], chemical sensing [11] and imaging [12]. The versatile properties of ZIFs also make them good candidates for use as sensing material hosts [13,14]. Lu and Hupp [15] reported the fabrication of ZIF-8 films on a Fabry-Pérot device for gas and vapor detection. Tu et al. [16] prepared ZIF thin film devices for selective detection of volatile organic compounds (VOCs).

The ZIFs studied in this work (ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 and ZIF-93) were selected for their small pore sizes, high chemical stability and ease of preparation as nanoparticles. ZIF-8 [2] and ZIF-67 [1] have cubic structures having the same organic linker, 2-methylimidazolate (mIm), coordinated with Zn(II) and Co(II) cations, respectively. Both ZIFs have micropores related to the sod type topology with cavity diameters of 1.16 nm accessible through small pore windows of 0.34 nm diameter. ZIF-7 [17] shares the same metal ion (Zn) and sod type topology as ZIF-8 but its crystal structure is different: ZIF-8 exhibits a cubic structure,

while ZIF-7 has a trigonal symmetry with benzimidazolate (bIm) as linker [16]. ZIF-93 [18] exhibits the rho topology and forms crystals with a cubic space group but is constructed by the coordination of metal ion (Zn) with 4-imidazolate-5-carboxyaldehyde (4mImCA).

The deposition of MOF thin films on various surfaces using different methods has been previously reported as the first step towards the permanent placing of MOFs for device fabrication. In consequence, the control of the technology of MOF positioning is of paramount importance for device fabrication [19]. Therefore, several strategies have been developed to prepare MOF thin films. Layer-by-layer [19], direct growth [15], Langmuir-Blodgett method [20], pulsed-laser deposition, chemical vapor deposition [21], and spray method [22,23] can be mentioned among the suitable technologies for the purpose of MOF controlled deposition. However, some of them may produce a poor control of thickness and morphology [24], or are highly time-consuming [25]. In this work, it has been used the dip-coating method, previously reported for MOFs showing that they retain their intrinsic properties upon the application of the technique [10,26,27]. This method is simple, scalable on large surfaces and can be adapted to the deposition of a wide range of colloidal materials such as polymers, inorganic materials and hybrid particles [10,28,29]. More importantly, dip-coating deposition permits a high degree of control over the thickness and layer structure through the mastering of the withdrawal speed [30]. One of the most direct applications of MOF thin films is the coating of gold coated quartz-substrates, such as quartz crystal microbalances (QCM) used as sensors. A QCM sensor is a useful tool for detecting mass changes at the sensing surface in real time [31]. Recently,

\* Corresponding author.

E-mail address: [coronas@unizar.es](mailto:coronas@unizar.es) (J. Coronas).<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.018>

Received 6 April 2018; Received in revised form 6 June 2018; Accepted 9 June 2018

Available online 11 June 2018

1387-1811/ © 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.



QCM sensors have been applied to measure the mass change related to MOF films [16,20,32–34]. Here, we propose a rapid and straightforward method of dip-coating at room temperature to fabricate thin films, simply by immersing glass or QCM substrates previously cleaned and functionalized in a ZIF suspension. The films obtained were activated by exchanging the remaining synthesis solvent (MeOH) with dichloromethane vapor [35]. CO<sub>2</sub> adsorption of the ZIF coatings was studied by using a QCM device.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99% purity, Sigma Aldrich), 2-methylimidazole (mIm) (99% purity, Scharlab), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99% purity, Sigma Aldrich), methanol (99% purity, Scharlab), benzimidazole (blm) (99% purity, Scharlab), 4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde (4m5ImCA) (99% purity, Sigma Aldrich), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% purity, Sigma Aldrich), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95–98% purity, Sigma Aldrich), N,N-dimethylformamide (DMF, ≥ 99.9%, Sigma Aldrich), dichloromethane (DCM) (99% purity, Sigma Aldrich), 2-[methoxy (polyethyloxy)propyl]trichlorosilane (relative density 1.13) (PEG silane, Fluorochem) and alpha-methoxy-omega-mercaptop (MeO-PEG-SH, 2000 Da, Iris Biotech) were used as received without further purification.

### 2.2. Synthesis of ZIFs

ZIF-8 was synthesized based on the methodology reported elsewhere [36]. The following molar composition was used: 1 Zn: 8 mIm: 700 MeOH. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1.41 g) and mIm (3.1 g) were separately dissolved in 67 mL of methanol each. Then the solution of the ligand was poured on that of the metal salt and the resulting solution was stirred for 20 min at room temperature. This produced a white dispersion containing ZIF-8.

ZIF-67 synthesis was based on the previously reported molar composition [10]: 1 Co: 8 mIm: 700 MeOH. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1.41 g) and mIm (3.1 g) were separately dissolved in 68.5 mL of methanol each. Then the solution of the ligand was poured on that of the metal salt and the resulting solution was stirred for 20 min at room temperature. A purple coloration indicated the formation of ZIF-67.

ZIF-93 was synthesized based on the methodology reported elsewhere [37], with an adaptation to the following molar composition: 1 Co: 8 4m5ImCA: 3000 MeOH (from 1:8:1000). Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.88 g) and 4m5ImCA (2.6 g) were separately dissolved in 131 mL of methanol each. Then the solution of the ligand was poured on that of the metal salt and the resulting solution was stirred for 20 min at room temperature. This produced a beige dispersion containing ZIF-93.

ZIF-7 was synthesized following a previously reported method with the following molar composition [38]: 1 Zn: 6 blm: 120 DMF. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.64 g) and blm (1.63 g) were separately dissolved in 100 mL of DMF each. Then the solution of the ligand was poured on that of the metal salt and the resulting solution was stirred for 48 h at room temperature. A white coloration indicated the formation of ZIF-7.

The precipitates of ZIF-8, ZIF-67, and ZIF-93 were collected by centrifugation and washed with methanol 3 times. ZIF-7 was washed once with DMF and twice with methanol, and the product obtained was exchanged with methanol during 24 h to remove DMF. Finally, all the ZIFs were dispersed in methanol until the desired concentration for the dip-coating process.

### 2.3. Sample preparation

Glass substrates (18 × 18 mm, 3.24 cm<sup>2</sup> square cover glasses) were washed with acetone and 2-propanol in an ultrasound bath to remove grease and traces of other possible organic impurities from their surface, and then dried under nitrogen flow. After that, the substrates were

immersed in piranha solution (3:1 sulfuric acid: hydrogen peroxide) for 30 min, rinsed several times with deionized water (Millipore water purification system) and dried under nitrogen flow. Piranha solution is very corrosive, reactive and potentially explosive and should be handled with care. This cleaning procedure allows terminal hydroxyl groups to be obtained, which are necessary for the subsequent functionalization. In order to obtain PEG terminated surfaces, the substrates were placed in 1% (v/v) solution of PEG silane in anhydrous toluene for 1 h and 30 min at room temperature. After rinsing each sample with the ethanol, the samples were dried under nitrogen flow and kept in a desiccator.

Prior to modification, the QCM substrates were cleaned with the above described piranha solution for 1 min, followed by thorough rinsing with deionized water. For the functionalization, the QCMs were placed in a 0.05 M solution of MEO-PEG-SH in water during 24 h. A more specific reagent with thiol groups was used for the functionalization of the QCM substrates metalized with gold electrodes. The QCMs were then rinsed with ethanol, dried under nitrogen flow and kept in a desiccator.

### 2.4. Coating of ZIF onto glass support by dip-coating

Glass substrates were immersed vertically for dip-coating into ZIF (ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 and ZIF-93) suspensions with ZIF concentrations in the range of 0.007–0.01 g mL<sup>-1</sup>. A constant speed of 40 mm min<sup>-1</sup> was used for the entry of the glass substrate into the ZIF suspension followed by a 10 min immersion time. Then, the substrate was removed from the ZIF suspension at the same 40 mm min<sup>-1</sup> speed and washed with methanol for 5 s. All the process was carried out at the controlled temperature of 20 ± 1 °C and ca. 40% of relative humidity. The total time of the film preparation (in principle, a ZIF monolayer) is 14 min. The substrates with the ZIF monolayer were dried at 65 °C overnight giving rise to ZIF-coated supports, named ZIF/glass\_1L. The name ZIF/glass\_xL was used for x times coated supports, repeating immediately the procedure described above before washing and drying. For the purpose of characterization, the remaining ZIFs in their corresponding used suspensions were collected by repeated centrifugation (12000 rpm and 15 min), rinsed with methanol (3x) and dried overnight at 65 °C. ZIF-7 was dried at 140 °C due to the use of a higher boiling point solvent DMF in its synthesis.

### 2.5. Coating of ZIF onto QCM substrates by dip-coating

Following the same procedure as described above for coating glass substrates (except for the drying step), the QCM substrates were subjected to dip-coating in a suspension of the ZIF under study at a concentration of 0.007–0.01 g mL<sup>-1</sup>. In this case, only 2–4 layers were deposited. The deposition system (KSV Minimicro) consists of a DC motor controlled to ensure vibration-free operation. The speed range of the dipping arm is 0.1–85 mm min<sup>-1</sup> and the maximum stroke is about 75 mm. The position is determined with an optical encoder. The deposition system is equipped with safety switches which stop the motor automatically at both ends. For activation of ZIF, the coated QCM was exposed in a recipient to DCM vapor for 12 h at room temperature. The recipient contained 6 mL of DCM so that the liquid was not in direct contact with the QCM, and was sealed with paraffin. The idea was to exchange solvents in the vapor phase (methanol, boiling point 64.7 °C, by DCM, boiling point 39.6 °C). Then DCM would be easily removed from the QCM at the limited activation temperature that the QCM system can withstand due to the electronics (80 °C). This activation approach from the vapor phase was demonstrated to be useful in a previous publication related to the preparation of UZAR-S12, a ZIF-type material [35]. In addition, this procedure minimizes possible detachment of ZIF crystals from the QCM substrates. Activated ZIF-coated QCMs were used for measuring CO<sub>2</sub> adsorption. The systems prepared were named ZIF/QCM\_xL, where x = 2–3–4 indicates the number of ZIF



dip-coatings carried out on the QCM support.

## 2.6. Characterization

Different ZIF films, previously coated with Pt, were observed by scanning electron microscopy (SEM) using an Inspect-F (FEI) microscope operated at 15 kV with spatial resolution of ca. 2–3  $\mu\text{m}$ . EDX experiments were conducted to detect the presence of metals from the ZIFs. Particle size distributions were obtained using ImageJ 1.50i software by counting at least 250 particles in every sample. To construct the histogram of the particle sizes, the Sturges method was used [39]. To facilitate the calculation of the ZIF coating area on the glass or QCM substrates, a specific code for reading and processing SEM images was designed in MATLAB software [40]. The standard deviations of % coating area correspond to an average from 3 to 4 different SEM images obtained for every sample. Powder X-ray diffraction of the ZIF (XRD) was performed at room temperature on a D-Max Rigaku diffractometer with a copper anode and a graphite monochromator to select the Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0.15406$  nm) radiation. The data were collected in the range  $2\theta = 2.5\text{--}40^\circ$  and the scan speed was  $0.01^\circ\text{s}^{-1}$ . Thermogravimetric analyses (TGA) of the ZIFs were performed on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Samples (10 mg) placed in 70  $\mu\text{L}$  alumina pans were heated in an air flow from 25 to 900  $^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Nitrogen adsorption-desorption measurements were carried out at 77 K with a Micrometrics Tristar 3000 porosity analyzer. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used to calculate the specific surface areas of the ZIFs. The samples were degassed at 200  $^\circ\text{C}$  for 8 h.  $\text{CO}_2$  isotherms of powdered materials were obtained at 25  $^\circ\text{C}$  using a Micromeritics Surface Area and Porosity (ASAP) 2020 analyzer. Samples were previously degassed at 200  $^\circ\text{C}$  for 8 h. FTIR-ATR (Fourier transform infrared spectroscopy attenuated total reflection) spectra were collected in a Bruker Vertex 70 Spectrophotometer with a deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector and diamond ATR Golden Gate. The wavenumber range measured in every case was between 500 and 4500  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ . This technique was used to study the identification of functional groups on the glass surface. The contact angles of ZIF/glass samples were measured with Krüss DSA 10 MK2 equipment by dropping water drops on different places of each sample.

## 2.7. QCM system for gas adsorption

The QCM-based setup used in this study was previously reported by Benito et al. [20]. Fig. S1 shows a scheme of the QCM-based device. Two identical crystals (14 mm in diameter) of a resonant frequency of 9 MHz were placed inside a 200 mL stainless steel chamber with a custom designed QCM holder. One crystal was coated with the material to be studied, while the other was uncoated and acted as the reference. The holders were connected to an Inficon RQCM system with phase lock oscillators ranging between 5.1 and 10 MHz. The pressure inside the chamber was monitored by means of a pressure sensor. The temperature inside the chamber was controlled by two sensors and adjusted by two electric resistors.  $\text{CO}_2$  and He flows were controlled separately by two Alicat Scientific MC-100SCCM-D/5 M mass-flow controllers. Before measuring a  $\text{CO}_2$  adsorption isotherm, each sample was activated in the QCM chamber at 80  $^\circ\text{C}$  for 1 h with a constant flow of 50 mL (STP) $\text{min}^{-1}$  of He. Then, the device was cooled down to 30  $^\circ\text{C}$  maintaining the He flow until stable frequencies of both QCM crystals were reached. All the isotherms were determined at 30  $^\circ\text{C}$  by using 5 different partial pressures of  $\text{CO}_2$  in the mixture (20%, 40%, 60%, 80%, and 100% in volume) maintaining a total gas flow of 50 mL (STP) $\text{min}^{-1}$ . The resonance frequency of the crystals was allowed to stabilize before changing the composition of the gas mixture for 20–40 min. A pure He flow was used for monitoring the  $\text{CO}_2$  desorption from the ZIF/QCM. The change of resonant frequency was related to the mass of ZIFs deposited onto a QCM crystal using the Sauerbrey equation [41]:

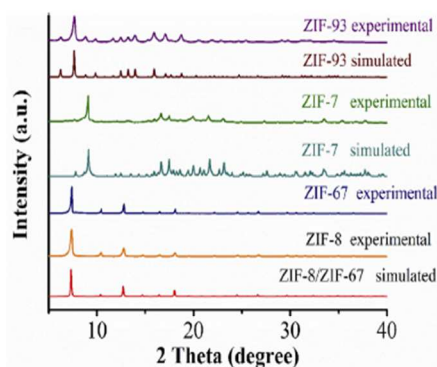


Fig. 1. XRD patterns of the different zeolitic imidazolate frameworks studied in this work. The simulated patterns were obtained from the corresponding CIF files in Refs. [7,18,46,47].

$\Delta f = -C_f \Delta m$ , where  $\Delta m$  is the change in mass per unit area.  $\Delta f$  is the frequency change in Hz,  $C_f$  the sensitivity factor of the QCM crystal ( $0.1834 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$ ) provided by Inficon and  $\Delta f$  is the frequency change. This equation was also used to calculate the amount of  $\text{CO}_2$  adsorbed by a given ZIF/QCM system.

Although the Inficon RQCM system used cannot measure the dissipation factor, the methodology followed to prepare ZIF films (dip-coating in methanol, not in aqueous media), the relatively rigid nature of ZIF nanoparticles (compared to soft polymers/biomolecules) and the exposure of ZIF films to DCM before ZIF mass determination reasonably guarantees that the assumptions made in the Sauerbrey equation can be used in this study [42].

## 3. Results and discussion

### 3.1. ZIFs characterization

The crystalline structures of ZIFs were confirmed by X-ray diffraction upon comparison with the corresponding simulated patterns (see Fig. 1). The corresponding CIF files were used to obtain the simulated patterns [7,18,46,47]. The thermal stabilities of ZIFs were determined by TGA (see Fig. S2). The adsorption/desorption isotherms exhibited the expected rapid increase of nitrogen adsorption at very low relative pressure and a nearly constant adsorption at high relative pressure, in agreement with the type I isotherms expected from the ZIF microporous structures (see Fig. S3). The BET specific surface area and pore volume values were in agreement with previous reported values (see Table 1) [10], even it is true that ZIF-7 can exhibit different adsorption parameters depending on its activation conditions and due to the breathing phenomenon [18,48]. It is well known that nitrogen (kinetic diameter of 0.36 nm) adsorption isotherms are caused by structural changes of ZIFs. In particular, the enlargement of the window size of ZIF-8 (0.34 nm) that connect its large cavities (1.16 nm) provokes the faster diffusivity of molecules through its porosity [45].

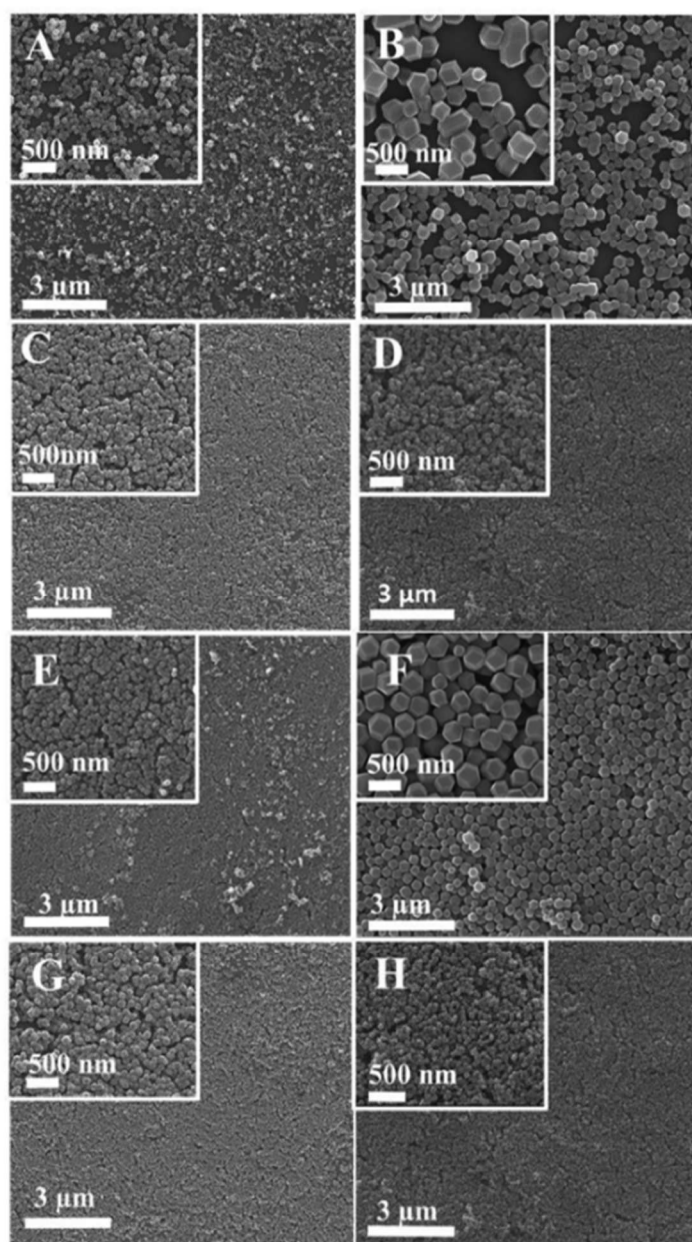
### 3.2. Characterization of ZIF/Films

Fig. 2 shows the SEM images of homogeneous ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 and ZIF-93 thin films (1L and 2L) deposited by dip-coating onto glass substrates. ZIFs/glass\_2L presents the best coverage among all the studied samples. Fig. S4 shows the SEM images used to calculate the percentages of coated area of the different ZIF containing samples (see Table 2) and the average particle sizes of the corresponding crystals:  $65 \pm 19$ ,  $285 \pm 96$ ,  $61 \pm 20$  and  $72 \pm 21$  nm for ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 and ZIF-93, respectively (see Table 1 and Fig. S5). ZIF/glass\_2L samples were obtained after depositing a second layer of the respective ZIF by dip coating on top of a ZIF/glass\_1L sample. In all cases, the

**Table 1**  
Selected properties of ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7, ZIF-93.

ZIF crystals					ZIF films	
ZIF	Average size (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{p}}^{\text{a}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Pore diameter (nm)	$\text{CO}_2$ adsorbed ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	
					Conventional method (25 °C)	QCM (30 °C)
ZIF-8	$65 \pm 20$	1536	0.64	0.34 [43]	0.73	0.63
ZIF-67	$285 \pm 96$	1574	0.73	0.34 [43]	0.70	0.60
ZIF-7	$61 \pm 20$	179	0.26	0.30 [44]	1.80	1.23
ZIF-93	$72 \pm 21$	810	0.59	0.36 [45]	1.60	1.24

<sup>a</sup>  $P/P_0 = 0.97$ .



**Fig. 2.** SEM images of ZIFs on glass substrates: (A) ZIF-8/glass\_1L; (B) ZIF-67/glass\_1L; (C) ZIF-93/glass\_1L; (D) ZIF-7/glass\_1L; (E) ZIF-8/glass\_2L; (F) ZIF-67/glass\_1L; (G) ZIF-93/glass\_2L; (H) ZIF-7/glass\_2L.



Table 2

Coating areas and contact angles of films.

Coating area (%)				Contact angle (°)		
ZIF	ZIF/glass_1L	ZIF/glass_2L	ZIF/QCM_2L	ZIF/glass_1L	ZIF/glass_3L	ZIF/QCM_4L
ZIF-8	83.6 ± 0.5	99.8 ± 0.2	99.8 ± 0.3	62 ± 2	78 ± 5	122 ± 0
ZIF-67	94.0 ± 1.0	99.1 ± 0.3	99.7 ± 0.4	60 ± 5	69 ± 1	74 ± 5
ZIF-7	98.9 ± 0.6	99.1 ± 0.2	99.4 ± 0.2	96 ± 4	109 ± 5	137 ± 2
ZIF-93	99.8 ± 0.6	99.9 ± 0.1	99.9 ± 0.2	52 ± 5	67 ± 4	75 ± 1

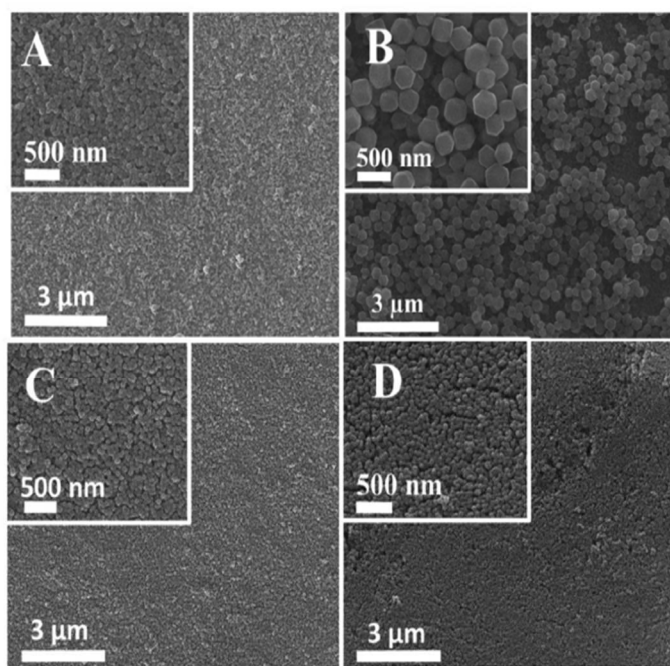


Fig. 3. SEM images of ZIF/QCM\_2L: (A) ZIF-8; (B) ZIF-67; (C) ZIF-93; and (D) ZIF-7.

second coating increased the percentage of surface coverage. For the ZIF-8/glass\_2L, ZIF-67/glass\_2L, ZIF-7/glass\_2L and ZIF-93/glass\_2L films, the coated area coverages are  $99.8 \pm 0.2\%$ ,  $99.1 \pm 0.3\%$ ,  $99.1 \pm 0.2\%$  and  $99.9 \pm 0.1\%$ , respectively. These results suggest that the voids generated during the first layer deposition were filled during the second one. Interestingly, Fig. 3 shows that the coating areas of the ZIFs/QCM\_2L are similar to those of the ZIFs/glass\_2L samples, indicating that the procedure developed on glass supports was fully transferred to QCM substrates (see also Table 2). The importance of the functionalization of glass is evidenced in ZIF-8 and ZIF-67 coating tests when they were carried out on non-functionalized glass (Fig. S6), where an incomplete coating of ZIF was only achieved. Moreover, as an example related to ZIF-93 on glass, Fig. S7 shows ca.  $6 \text{ mm}^2$  and ca.  $0.0001 \text{ mm}^2$  coating areas (coming from different SEM magnifications) highlighting the general homogeneity of the ZIF films.

The tuning of the coating thickness and homogeneity is depending not only on the adjustment of the withdrawal speed but also on the concentration and solvent of the dispersion as already mentioned (see sections 2.4 and 2.5). Methanol was used here because of its easy availability and low surface tension ( $22.1 \text{ mN/m}$ ). Moreover, methanol is as volatile as to promote relatively fast evaporation, what helps prevent dewetting. All this is necessary to obtain homogeneous films [30]. Additionally, EDX mapping in Fig. S8 of ZIF/glass\_2L also shows a homogeneous distribution of Zn and Co contents, corroborating that the ZIFs are evenly distributed on the substrates. Since in these images ZIF particle sizes are far below the spatial resolution of the technique (ca.  $2\text{--}3 \mu\text{m}$ ), the color spots should correspond to metal coming from

several ZIF particles.

The SEM cross-section images provided in Fig. S9 for films ZIF-8/glass\_3L and ZIF-93/glass\_3L allow one to check that the number of dip coating depositions is, particularly for ZIF-8, directly related to the total thickness of the ZIF layer. Thus, three coatings of ZIF-8, with average particle size of ca.  $65 \text{ nm}$  (see Fig. S5), produced an average thickness of  $178 \pm 33 \text{ nm}$ . This agrees with the fact that the current technique allows a control of the ZIF thickness by running successive dip coatings, even though the SEM cross sections are not good enough to demonstrate the coating homogeneity as the top images of the samples (Figs. 2 and 3).

Fig. 4A and B show the ATR-FTIR spectra of the surfaces of ZIFs/glass\_3L samples (three coatings were used this time to enhance the accuracy of the measurement) constituted by crystals of ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 and ZIF-93. The peaks that emerge at  $880 \text{ cm}^{-1}$  and  $1249 \text{ cm}^{-1}$  are allocated to Si–OH stretching and Si–O bonds, respectively [49,50]. In Fig. 4A new bands of  $1606$  to  $690 \text{ cm}^{-1}$  are observed in samples with ZIF-8 and ZIF-67 ( $1606$  and  $1580 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to C=C and C–N, respectively). Fig. 4B also shows specifically in sample ZIF-93/glass\_3L the bands at  $1633$  and  $1658 \text{ cm}^{-1}$  characteristic of the aldehyde group CHO of ZIF-93. The absorption band at  $740 \text{ cm}^{-1}$  in the ZIF-7 spectrum is associated with the typical out-of-plane C–H bending vibration of ortho-disubstituted benzene from the blm ligand [51]. Additionally, the multi-peaks between  $1538$  and  $650 \text{ cm}^{-1}$  of ZIF-7/glass\_3L and ZIF-93/glass\_3L spectra are consistent with the presence of ZIF nanocrystals on the substrates.

To study the properties of the films in terms of hydrophilicity/



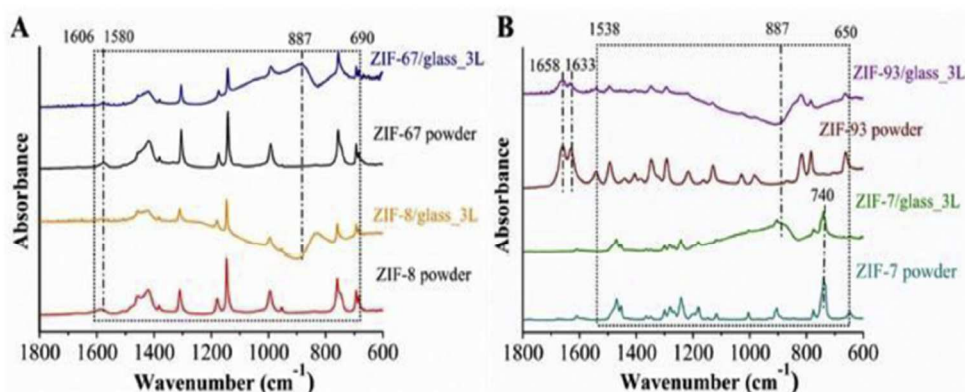


Fig. 4. ATR-FTIR spectra of: (A) ZIF-8/glass\_3L (with background subtraction), ZIF-67/glass\_3L and ZIF-8 and ZIF-67 powders; (B) ZIF-7/glass\_3L, ZIF-93/glass\_3L (with background subtraction) and ZIF-7 and ZIF-93 powders.

hydrophobicity, the contact angles of the cover glass, QCM, and ZIF films were measured for 1, 3 and 4 coated samples to show clear tendencies of this parameter with the number of coatings (see Table 2 where after only 2 coatings the coating area parameter was  $> 99\%$ ). The glass support showed a contact angle of  $60 \pm 3^\circ$ . After piranha cleaning, this contact angle decreased to  $24^\circ$  due to the formation of hydroxyl groups after the surface oxidation and the eventual removal of any organic impurity. After the treatment with PEG silane, the contact angle increased to  $47 \pm 0^\circ$  due to the presence of hydrophobic groups on the surface [52]. When a ZIF was deposited onto PEG modified glass support, the contact angle increased even more (see Table 2). This is due to the presence of the ZIF layer on the support, which enhances the hydrophobicity of the surface due to the presence of the imidazolate type linkers of ZIFs. The surface of a new, untreated QCM is more hydrophobic with a contact angle of  $84 \pm 1^\circ$ . After cleaning, this value decreased to  $78 \pm 0^\circ$ . The functionalization process led to an increase of this value to  $90 \pm 2^\circ$  due to the presence of hydrophobic groups on the surface. In the same way, when a ZIF layer was added and then exposed to dichloromethane vapor for its activation on the surface of QCM, it became more hydrophobic. Thus ZIF-8/QCM and ZIF-7/QCM show contact angles of  $122 \pm 0^\circ$  and  $137 \pm 2^\circ$ , respectively, greatly exceeding  $90^\circ$  owing to the hydrophobic character of the ZIF materials that totally coated the corresponding QCM surface. This did not occur with sample ZIF-67/QCM ( $74 \pm 5^\circ$ ), due probably to its larger particle size crystals, or ZIF-93/QCM ( $75 \pm 1^\circ$ ), because this ZIF is relatively hydrophilic due to the aldehyde group CHO. QCM samples showed larger contact angles than glass samples, what is due to the organic functionalization with MEO-PEG-SH of the former. It should be noted that these contact angle measurements can also be affected by the roughness of the surface due to the entrapment of air bubbles between the substantially rough surface and the drop of water [53].

The XRD patterns of as-prepared ZIF/films are shown in Fig. 5. They demonstrate that the fabrication of these ZIF structures on the substrates was carried out without affecting the crystallinity of the ZIFs and without the presence of impure phases. However, only some XRD peaks corresponding to the highest intensities of ZIFs can be observed due to the small amount of ZIF crystals present in the thin ZIF layers deposited on the glass substrates. In any event, no preferential crystallographic orientation can be claimed.

### 3.3. CO<sub>2</sub> adsorption studies using ZIF/QCMs

Different methods of activation were carried out on ZIF-8/QCM (see Fig. S10). The goal was to find the most suitable activation method in which conventional powder and QCM CO<sub>2</sub> adsorption capacities were as close as possible: i) degassing at  $65^\circ\text{C}$  in an oven; ii) contact with methanol vapor for 12 h; or iii) exposure to DCM vapor for 12 h. The

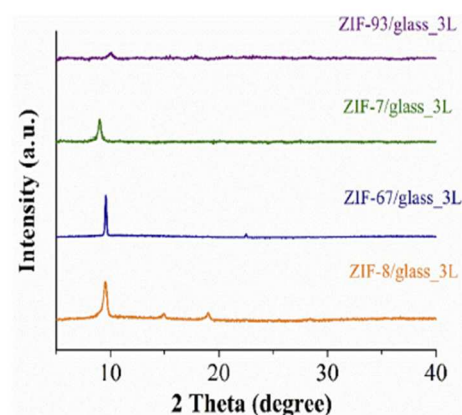


Fig. 5. XRD patterns of ZIF/glass\_3L samples with ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 and ZIF-93.

CO<sub>2</sub> adsorption studies were performed with the QCM-based setup at  $30^\circ\text{C}$  and pressure values up to 100 kPa following the procedure described in section 2.7. The last two procedures involve exchanging water (mostly in the case of hydrophilic ZIF-93) and DMF (in the case of ZIF-7) molecules for highly volatile organic vapors more easily removed by simple thermal heating at the limiting temperature operating in the QCM rig ( $80^\circ\text{C}$ , due to the limited thermal resistance of the electronic components). In addition, the samples saturated with either DCM or methanol are less easily polluted during their handling before being coupled in the QCM holder. As a result, CO<sub>2</sub> adsorption values at 100 kPa of 0.57, 0.59 and  $0.63 \text{ mmol g}^{-1}$  were obtained for activation procedures 1, 2 and 3, respectively, comparable to that of the ZIF-8 powder ( $0.73 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

Fig. 6 shows the experimental CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at  $30^\circ\text{C}$  of ZIF-8/QCM\_4L, ZIF-67/QCM\_4L, ZIF-7/QCM\_4L, and ZIF-93/QCM\_4L (four coatings were used to obtain more reliable results) compared with powder isotherms of ZIF nanoparticles as determined by the conventional analytical method. Note that QCM experiments (see Fig. S11 for the frequency-time curves produced from the different ZIF/QCMs) are performed with small sample quantities of just a few micrograms, allowing heat and mass transfer issues that occur with larger sample sizes to be avoided [54]. In fact, the amount of adsorbent mass of ZIFs films deposited on QCM substrates was in the 3–13  $\mu\text{g}$  range, i.e. a few micrograms versus ca. 100 mg used in the conventional adsorption method. The conventional and QCM adsorption methods present similar CO<sub>2</sub> isotherm shapes and CO<sub>2</sub> adsorption capacities not so far apart (see Table 1), bearing in mind that the thermal treatment in the QCM is limited to  $80^\circ\text{C}$ , a temperature not as efficient as that used for



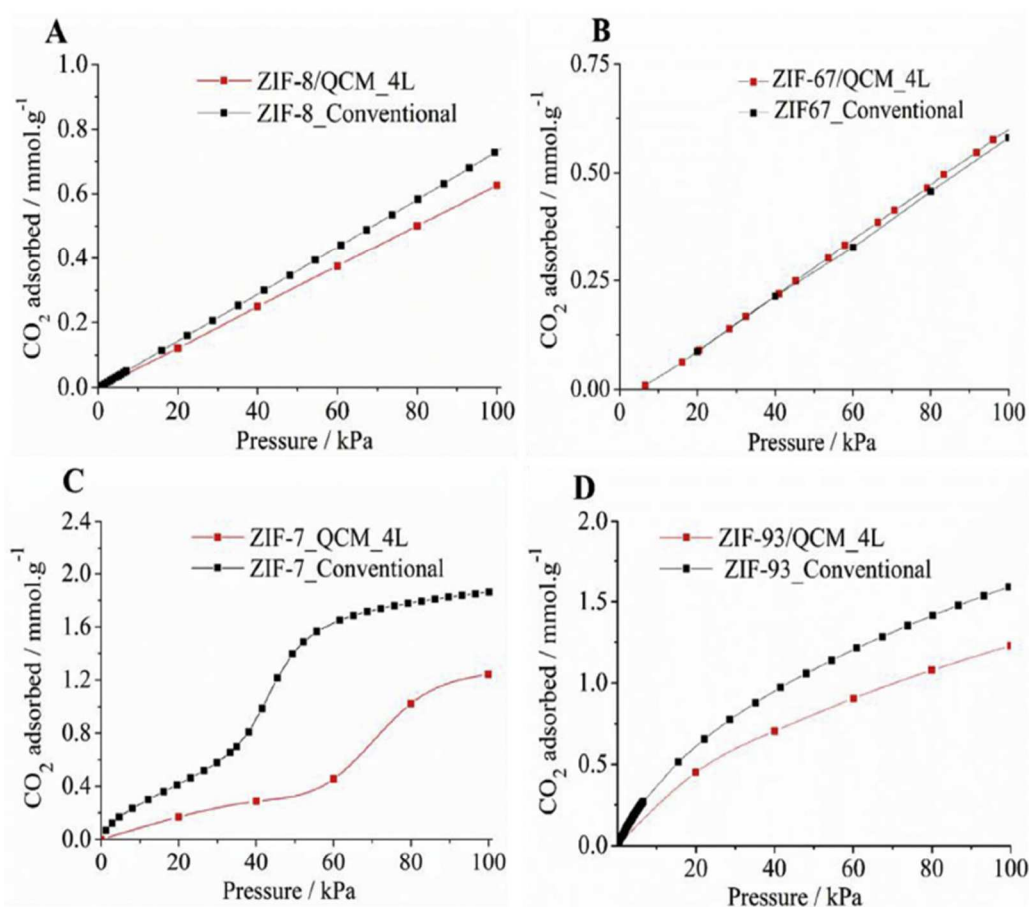


Fig. 6. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms achieved by conventional (25 °C) and QCM (30 °C) methods for: (A) ZIF-8, (B) ZIF-67, (C) ZIF-7 and (D) ZIF-93.

the activation in conventional powder adsorption (200 °C). In consequence, ZIF/QCMs with ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 and ZIF-93 achieved 15%, 5%, 31% and 23%, respectively, lower CO<sub>2</sub> adsorption capacities than with the conventional method. The conventional powder adsorption results are in agreement with previous experimental results [18,43,55]. It is worth mentioning that the CO<sub>2</sub> adsorption results in Fig. 6 and Table 1 are provided at 25 °C (conventional method) and 30 °C (QCM), creating a small discrepancy.

The good CO<sub>2</sub> adsorption results achieved were favored by the activation method based on exchange with dichloromethane vapor. This is a solvent that can access the porous structure of the ZIFs (kinetic diameter 0.33 nm and dielectric constant = 9.1) [48]. This methodology provided the expected types of isotherms (particularly in the cases of ZIF-7 and ZIF-93, where a saturating behavior is suggested at the working pressure conditions, see Fig. 6C and D) that demonstrate the microporosity of the ZIFs (see Table 1) for an easier accessibility and faster diffusion rate of CO<sub>2</sub> molecules (kinetic diameter 0.33 nm) [56]. The different adsorption capacities can be related to the ZIF composition. CO<sub>2</sub> is a non-polar molecule with no dipole moment, but with significant interaction with hydrophilic and polar surfaces due to its two dipoles [43]. Therefore, this molecule is attracted by highly charged polar groups such as hydroxyl or oxygenated or amine substituents. In this sense, ZIF-8 and ZIF-67 have an absence of strong nucleophile groups which justifies their low CO<sub>2</sub> adsorptions observed [7]. The frequency changes of ZIF-8 and ZIF-67 were linear as a function of pressure, as were the CO<sub>2</sub> amounts adsorbed (Fig. 6A and B).

Due to their framework flexibility, ZIFs can undergo structural transformations during the sorption process [57] due to temperature [43,58,59] and pressure changes [60]. Among ZIFs, ZIF-8 is the most

widely investigated. ZIF-8 exhibits the so-called gate-opening phenomenon and also a certain structural expansion [61,62]. ZIF-7 undergoes a phase-to-phase transformation upon guest adsorption-desorption [46]. In consequence, ZIF-7/QCM exhibits an S-shape isotherm (see Fig. 6C) in agreement with previous results described in the literature, where this adsorption isotherm is associated with a transition of phase II (empty pore) to phase I (guest-loaded) [62,63]. However, the amount of gas adsorbed does not reach the values reported due to the strong thermal treatment needed for its complete activation [62,63] and the difficulty of completely removing the solvent (DMF) from its inner cavities [18,48]. In ZIF-93/QCM film, which is more hydrophilic than the others, the carbonyl groups present in the ligands of ZIF-93 allow the formation of hydrogen bonds, thus enabling a stronger adsorption at low pressure. Fig. S11 shows the effect of sweeping with He at the end of the adsorption experiment. The resonant frequencies recovered almost completely (87–93%) their initial values, indicating an almost reversible process.

The results obtained demonstrate that it is possible to obtain thin films with extremely high coverages (99.4%–99.9% after two coatings) with four different MOFs by using a simple dip-coating technique. When the coatings were implemented on QCM substrates, the ZIF/QCMs obtained gave rise to similar CO<sub>2</sub> adsorption values to those obtained from fully activated powders for the ZIFs under study. Another important advantage of this method is its simplicity compared with others requiring stepwise depositions of MOFs on SAM (self-assembled monolayer) surfaces, for achieving crystalline, phase-pure, densely packed (even though the shape of crystals can be distinguished in the current work), and oriented SURMOFs (MOFs attached to a surface) [64]. Besides, after the availability of the MOF nanoparticles (what may



take additional time as described in the experimental section), the times needed to fabricate ZIF/QCM\_1L and ZIF/QCM\_4L are 14 min and 56 min, respectively, shorter or comparable to other common methods. For example, Langmuir-Blodgett films of MIL-101(Cr) needed 3 h to be prepared [20], and the fabrication of a MOF-5 film using the liquid phase epitaxial method required 72 h [65]. ZIF-8 coatings were obtained by microwave-assisted solvothermal synthesis for 1 h on Si and SiO<sub>2</sub> substrates previously modified by atomic layer deposition of ZnO [66]. The spray method can give rise to uniform and homogeneous coatings of MOFs (SURMOFs), where isolated crystals were not distinguishable, in 30 min, with 20 deposition cycles [25]. Chemical vapor deposition of ZIF-8 was performed on a ZnO coated substrate in three steps with a total duration of 45 min [21]. In this work, the minimum number of layers deposited to obtain good ZIF films is four, far below that of other methods as the layer-by-layer epitaxial growth, where up to 80 layers were necessary to obtain suitable films of HKUST-1 [67].

#### 4. Conclusions

A dip-coating method carried out at room temperature has been shown to be a simple and efficient procedure to coat different ZIFs (ZIF-8, ZIF-67, ZIF-7 and ZIF-93) on glass and QCM type substrates. Using this method, ZIF homogeneous thin films were obtained with a controlled number of nanoparticle monolayers and maintaining the crystallinity of the as prepared ZIFs. The activation of the films was facilitated by using dichloromethane vapors. This allowed the achievement of CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of the same type as those obtained with activated powders at 200 °C but giving rise to somewhat lower adsorption capacities, depending on the nature and pore size of the ZIFs. ZIF-8 and ZIF-67 presented values similar to those of their respective powders; however, the differences were larger than 20% for ZIF-7 and ZIF-93.

#### Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and FEDER (MAT2016-77290-R), the European Social Fund and the Aragón Government (DGA, T05) is gratefully acknowledged. L.S. is also grateful for a Ph.D. grant from Becas Santander Universidades. The microscopy work was carried out in the Laboratorio de Microscopías Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA, Universidad de Zaragoza). The use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI (Universidad de Zaragoza) is also acknowledged.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.018>.

#### References

- [1] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 10186–10191.
- [2] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 118 (2006) 1587–1589.
- [3] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Synthesis, Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 58–67.
- [4] H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11302–11303.
- [5] S. Diring, D.O. Wang, C. Kim, M. Kondo, Y. Chen, S. Kitagawa, K.-i. Kamei, S. Furukawa, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2684.
- [6] I. Erucar, S. Keskin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 1929–1939.
- [7] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 319 (2008) 939–943.
- [8] B. Zomoza, B. Seoane, J.M. Zamara, C. Tellez, J. Coronas, *ChemPhysChem* 12 (2011) 2781–2785.
- [9] J. van den Bergh, C. Güçüyener, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 8832–8840.
- [10] L. Sarango, L. Paseta, M. Navarro, B. Zomoza, J. Coronas, *J. Ind. Eng. Chem.* 59 (2018) 8–16.
- [11] J.B. DeCoste, G.W. Peterson, *Chem. Rev.* 114 (2014) 5695–5727.
- [12] D. Liu, K. Lu, C. Poon, W. Lin, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 1916–1924.
- [13] Y. Hwang, H. Sohn, A. Phan, O.M. Yaghi, R.N. Candler, *Nano Lett.* 13 (2013) 5271–5276.
- [14] S. Liu, Z. Xiang, Z. Hu, X. Zheng, D. Cao, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6649–6653.
- [15] G. Lu, J.T. Hupp, *J. Mater. Chem.* 132 (2010) 7832–7833.
- [16] M. Tu, S. Wannapaiboon, K. Khaletskaia, R.A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 4470–4479.
- [17] X. Huang, J. Zhang, X. Chen, *Chin. Sci. Bull.* 48 (2003) 1531–1534.
- [18] W. Morris, N. He, K.G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I.N. Daniels, Y.A. Houndonoubo, M. Asta, O.M. Yaghi, B.B. Laird, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 24084–24090.
- [19] O. Shekha, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.* 49 (2013) 10079–10081.
- [20] J. Benito, S. Sorribas, I. Lucas, J. Coronas, I. Gascon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 16486–16492.
- [21] I. Stassen, M. Styles, G. Greci, Hans V. Gorp, W. Vanderlinden, Steven D. Feyter, P. Falcaro, D. de Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, *Nat. Mater.* 15 (2015) 304–310.
- [22] D.-Y. Kim, B.N. Joshi, J.-G. Lee, J.-H. Lee, J.S. Lee, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, S. Al-Deyab, J.-C. Tan, S.S. Yoon, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 49–56.
- [23] H.K. Aslan, O. Shekha, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R.A. Fischer, C. Wöll, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4228–4231.
- [24] S. Hermes, M.K. Schröter, R. Schmid, L. Khodir, M. Muhler, A. Tissler, R.W. Fischer, R.A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 6237–6241.
- [25] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B.F. Sels, D.E. De Vos, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2580–2582.
- [26] P. Horcjada, C. Serre, D. Grosso, C. Boissière, S. Perruchas, C. Sanchez, G. Férey, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1931–1935.
- [27] O. Dalstein, E. Gkanatsou, C. Sicard, O. Sel, H. Perrot, C. Serre, C. Boissière, M. Faustini, *Angew. Chem.* 129 (2017) 14199–14203.
- [28] D. Grosso, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17033–17038.
- [29] M. Faustini, C. Boissière, L. Nicole, D. Grosso, *Chem. Mater.* 26 (2014) 709–723.
- [30] M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 7637–7645.
- [31] M. Benz, L. Benz, S.V. Patel, *Anal. Chem.* 87 (2015) 2779–2787.
- [32] E. Biemmi, A. Darga, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 380–386.
- [33] Z. Ihdene, A. Mekki, B. Mettai, R. Mahmoud, B. Hamada, M.M. Chehimi, *Sensor. Actuator. B Chem.* 203 (2014) 647–654.
- [34] M. Tu, R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 2018–2022.
- [35] A. Perea-Cachero, B. Seoane, B. Diosdado, C. Tellez, J. Coronas, *RSC Adv.* 6 (2016) 260–268.
- [36] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebecke, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1410–1412.
- [37] X. Liu, Y. Li, Y. Ban, Y. Peng, H. Jin, H. Bux, L. Xu, J. Caro, W. Yang, *Chem. Commun.* 49 (2013) 9140–9142.
- [38] T. Yang, Y. Xiao, T.-S. Chung, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4171–4180.
- [39] F.H. Aragón, P.E.N. de Souza, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *Phys. B Phys. B Condens. Matter: Condensed Matter* 407 (2012) 2601–2605.
- [40] M.S. Nixon, A.S. Aguado, Chapter 3-Basic image processing operations, *Feature Extraction & Image Processing for Computer Vision*, third ed., Academic Press, Oxford, 2012, pp. 83–136.
- [41] A. Venkatasubramanian, M. Navai, K.R. Bagnall, K.C. McCarley, S. Nair, P.J. Hesketh, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 15313–15321.
- [42] Q. Chen, S. Xu, Q. Liu, J. Masliyah, Z. Xu, *Adv. Colloid Interface Sci.* 233 (2016) 94–114.
- [43] F. Cacho-Bailo, I. Matito-Martos, J. Perez-Carbajo, M. Etxebarria-Benavides, O. Karvan, V. Sebastián, S. Calero, C. Téllez, J. Coronas, *Chem. Sci.* 8 (2017) 325–333.
- [44] Y.S. Li, F.Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W.S. Yang, J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 122 (2010) 558–561.
- [45] K.G. Ray, D.L. Olmsted, J.M.R. Burton, Y. Houndonoubo, B.B. Laird, M. Asta, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3976–3985.
- [46] P. Zhao, G.I. Lampronti, G.O. Lloyd, M.T. Wharmby, S. Facq, A.K. Cheetham, S.A.T. Redfern, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1767–1769.
- [47] B.P. Biswal, T. Panda, R. Banerjee, *Chem. Commun.* 48 (2012) 11868–11870.
- [48] C. Cuadrado-Collados, J. Fernandez-Catala, F. Fauth, Y.Q. Cheng, L.L. Daemen, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Silvestre-Albero, *J. Mater. Chem.* 5 (2017) 20938–20946.
- [49] T. Rezayei, M.H. Entezari, *New J. Chem.* 40 (2016) 2582–2591.
- [50] T. Oh, C.K. Choi, *Phys. Soc.* 56 (2010) 1150–1155.
- [51] M. Tu, C. Wiktor, C. Rosler, R.A. Fischer, *Chem. Commun.* 50 (2014) 13258–13260.
- [52] N. Tillman, A. Ulman, J.S. Schildkraut, T.L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6136–6144.
- [53] D. Quéré, *Phys. Stat. Mech. Appl.* 313 (2002) 32–46.
- [54] M. Tsotsalas, P. Hejčik, K. Sumida, Z. Kalay, S. Furukawa, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 4608–4611.
- [55] J. Xie, N. Yan, F. Liu, Z. Qu, S. Yang, P. Liu, *Environ. Sci. Eng.* 8 (2014) 162–168.
- [56] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, S. Gumma, *Microporous Mesoporous Mater.* 152 (2012) 246–252.
- [57] L. Zhang, Z. Hu, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 3722–3728.
- [58] T.D. Bennett, D.A. Keen, J.-C. Tan, E.R. Barney, A.L. Goodwin, A.K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 3067–3071.
- [59] F. Cacho-Bailo, M. Etxebarria-Benavides, O. David, C. Téllez, J. Coronas, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 20787–20796.
- [60] T.D. Bennett, P. Simoncic, S.A. Moggach, F. Gozzo, P. Macchi, D.A. Keen, J.-C. Tan, A.K. Cheetham, *Chem. Commun.* 47 (2011) 7983–7985.

- [61] D. Fairen-Jimenez, R. Galvelis, A. Torrisi, A.D. Gellan, M.T. Wharmby, P.A. Wright, C. Mellot-Draznieks, T. Duren, *Dalton Trans.* 41 (2012) 10752–10762.
- [62] S. Aguado, G. Bergeret, M. Pera-Titus, V. Moizan, C. Nieto-Draghi, N. Bats, D. Farrusseng, *New J. Chem.* 35 (2011) 546–550.
- [63] Y. Du, B. Wooler, M. Nines, P. Kortunov, C.S. Paur, J. Zengel, S.C. Weston, P.I. Ravikovitch, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13603–13611.
- [64] K. Yusenko, M. Meilikhov, D. Zacher, F. Wieland, C. Stememann, X. Stammer, T. Ladnorg, C. Wöll, R.A. Fischer, *CrystEngComm* 12 (2010) 2086–2090.
- [65] S. Hemes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll, R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13744–13745.
- [66] K. Kira, T. Stuart, T. Min, W. Suttipong, S. Andreas, M. Robert, L. Alfred, V.T. Gustaaf, F.R. A, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4804–4811.
- [67] N. Nijem, K. Fürsich, S.T. Kelly, C. Swain, S.R. Leone, M.K. Gilles, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 2948–2957.

## Supporting information

### Homogeneous thin coatings of zeolitic imidazolate frameworks prepared on quartz crystal sensors for CO<sub>2</sub> adsorption

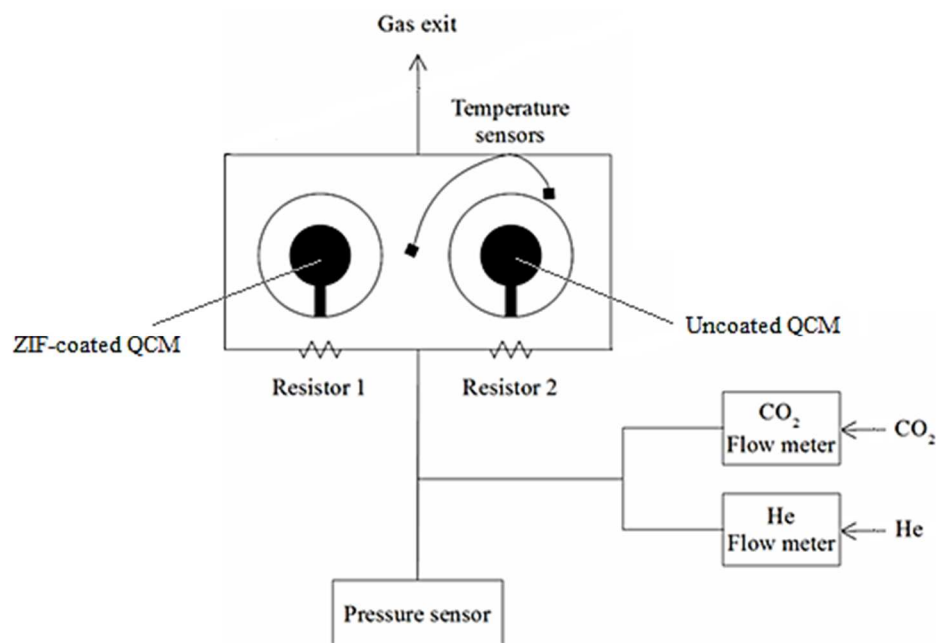
Lilian Sarango,<sup>a,b</sup> Javier Benito,<sup>c</sup> Ignacio Gascón,<sup>c</sup> Beatriz Zornoza,<sup>a</sup> and Joaquín Coronas<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Chemical and Environmental Engineering Department and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

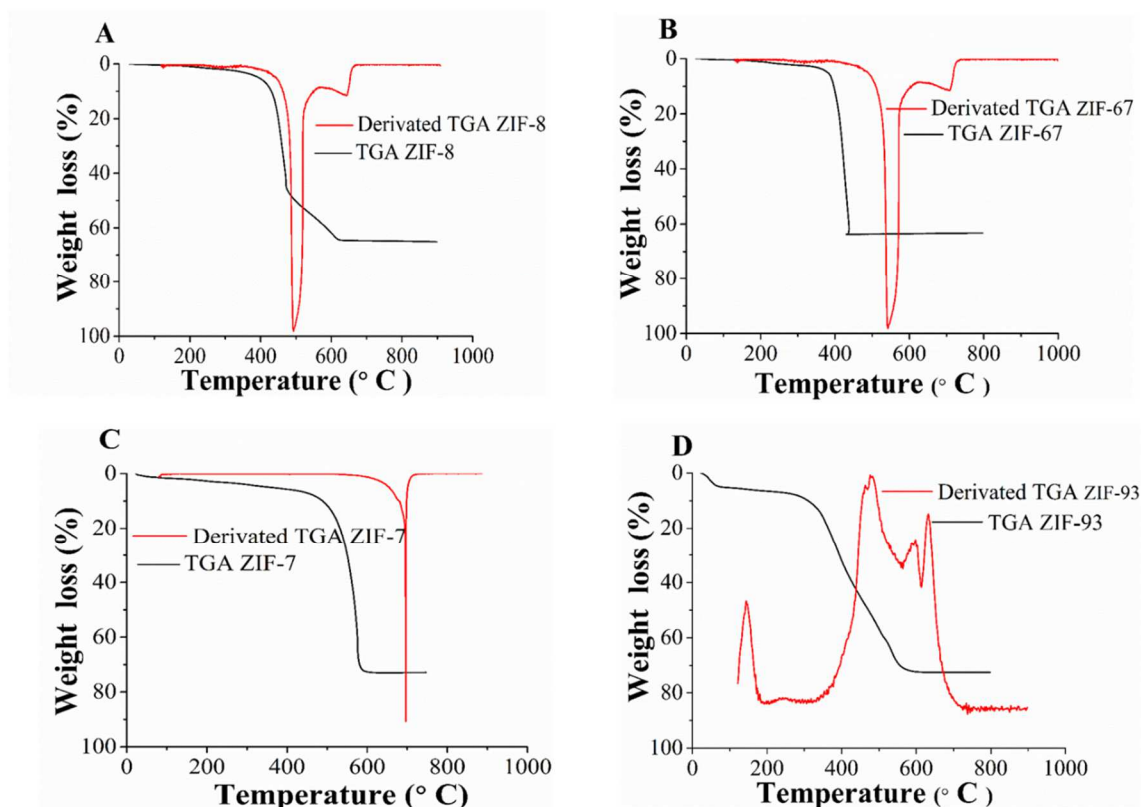
<sup>b</sup>Electronics Engineering Career, Salesian Polytechnic University, Cuenca, Ecuador

<sup>c</sup>Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

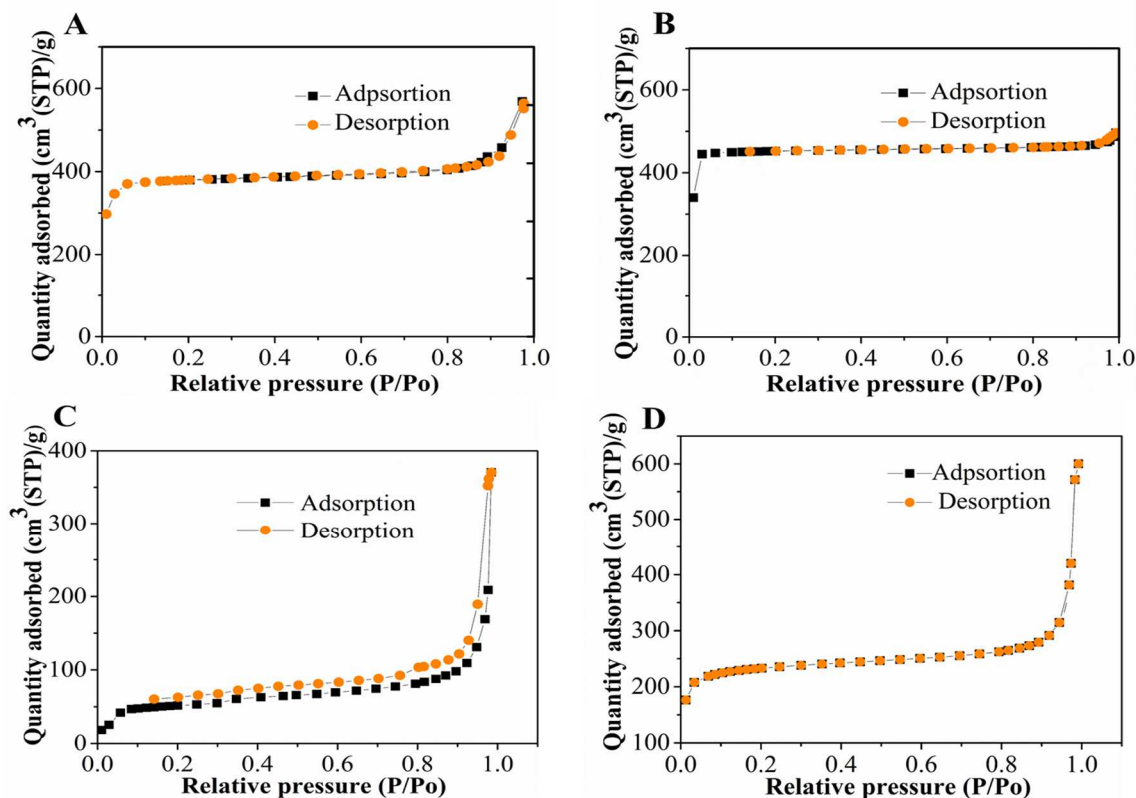
\*Corresponding author: coronas@unizar.es



**Figure S1.** Scheme of the QCM-based device used in CO<sub>2</sub> adsorption studies.

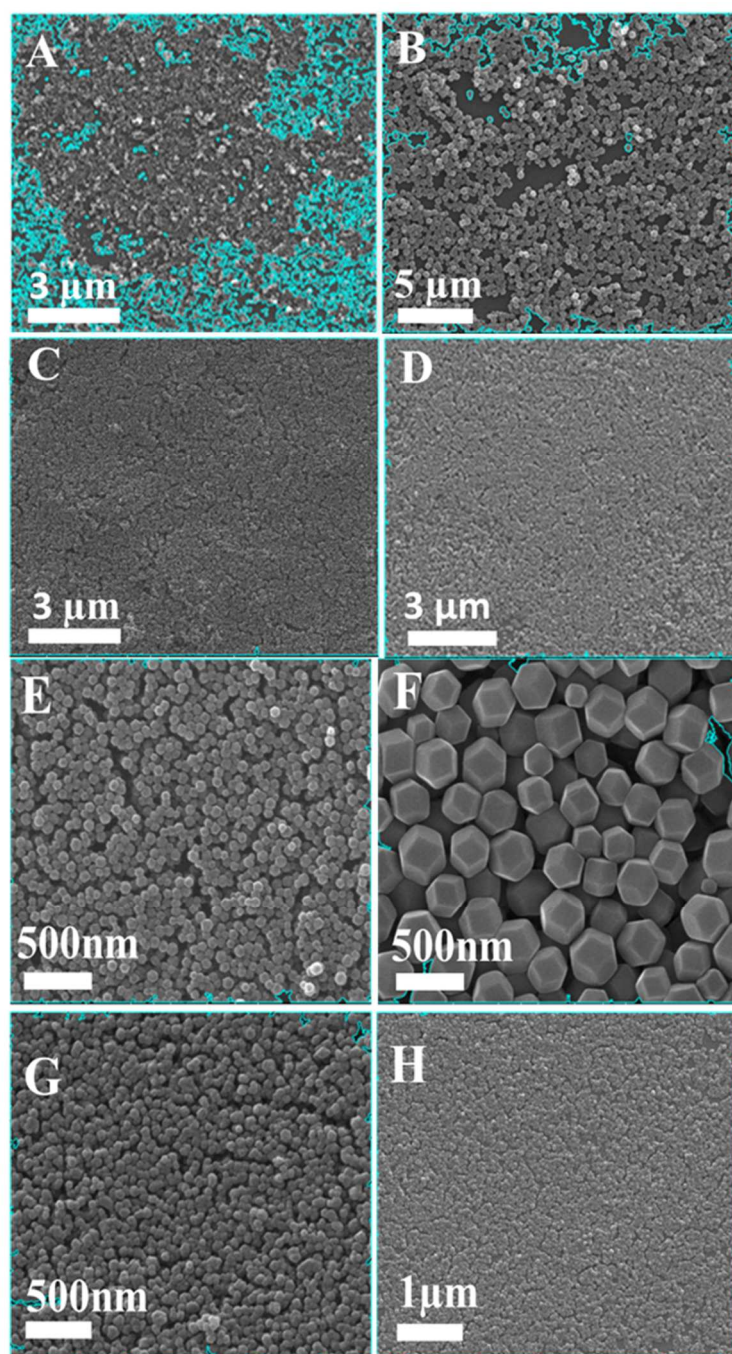


**Figure S2.** TGA curves of: (A) ZIF-8, (B) ZIF-67, (C) ZIF-7, and (D) ZIF-93

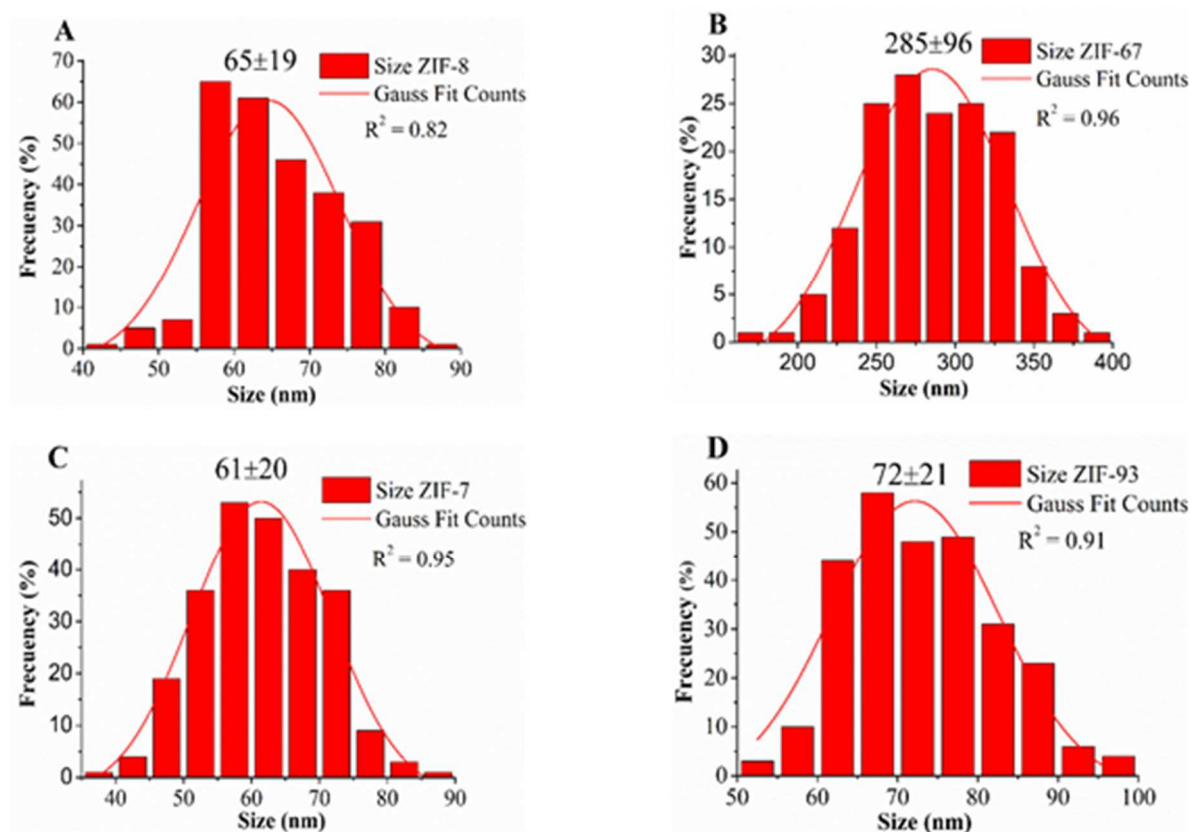


**Figure S3.** Nitrogen adsorption/desorption isotherms of: (A) ZIF-8, (B) ZIF-67, (C) ZIF-7, and (D) ZIF-93.

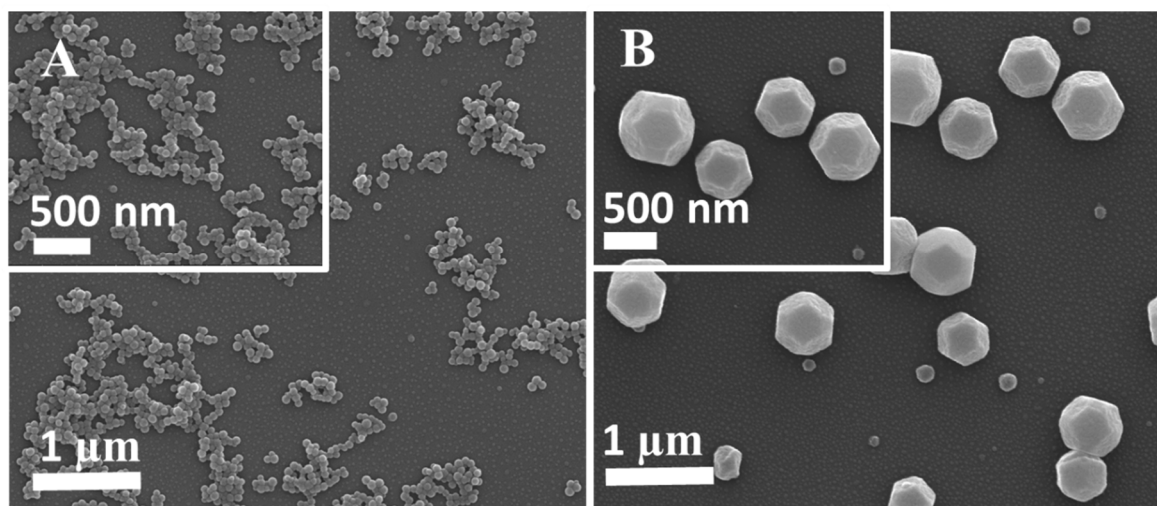




**Figure S4.** Images used to calculate the percentage of the coating area of ZIF films on glass substrates: (A) ZIF-8/glass\_1L, (B) ZIF-67/glass\_1L (C) ZIF-7/glass\_1L, (D) ZIF-93/glass\_1L, (E) ZIF-8/glass\_2L, (F) ZIF-67/glass\_2L (G) ZIF-7/glass\_2L, and (H) ZIF-93/glass\_2L.

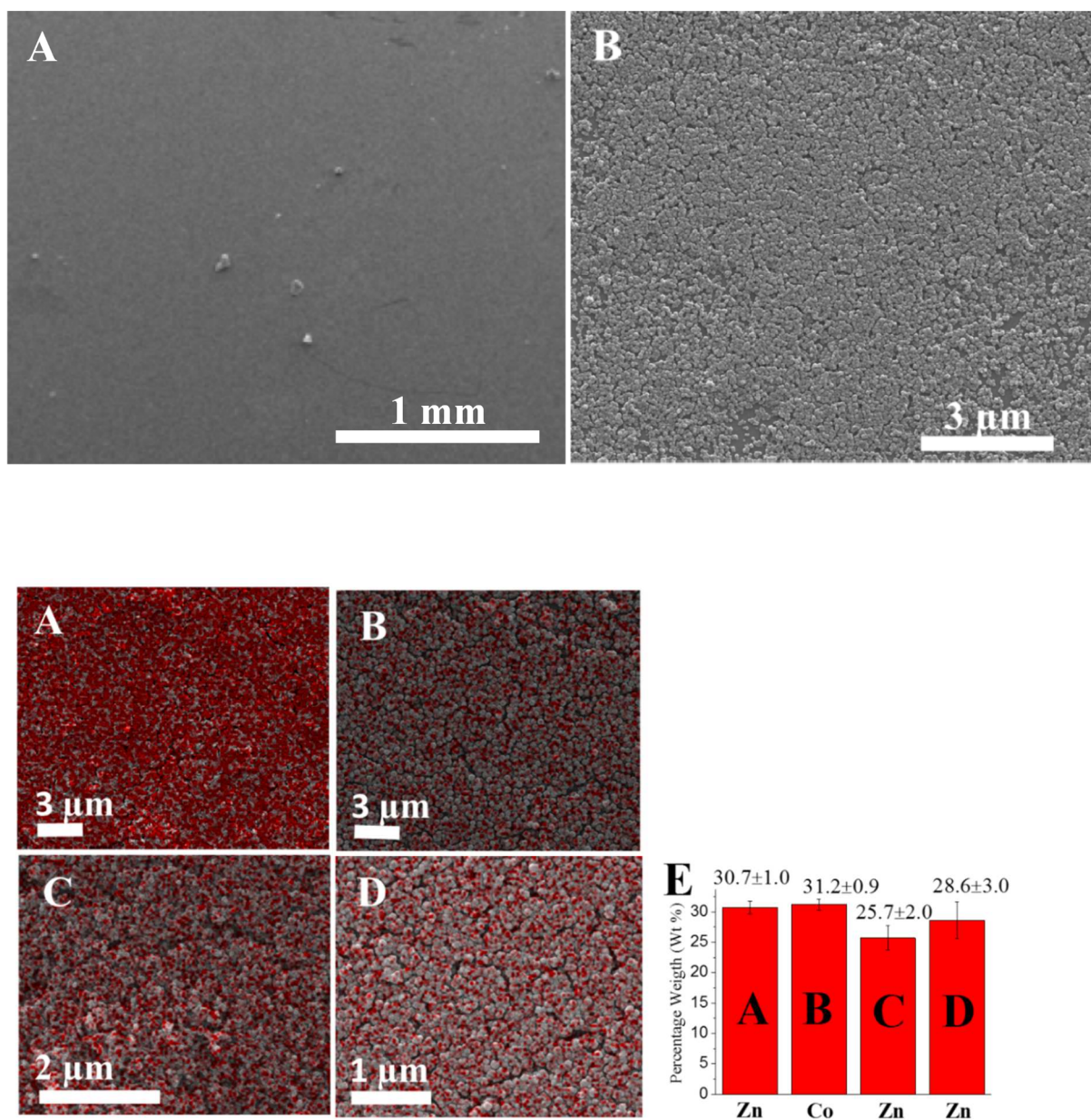


**Figure S5.** Particle size distributions of: (A) ZIF-8/glass, (B) ZIF-67/glass, (C) ZIF-7/glass, and (D) ZIF-93/glass.



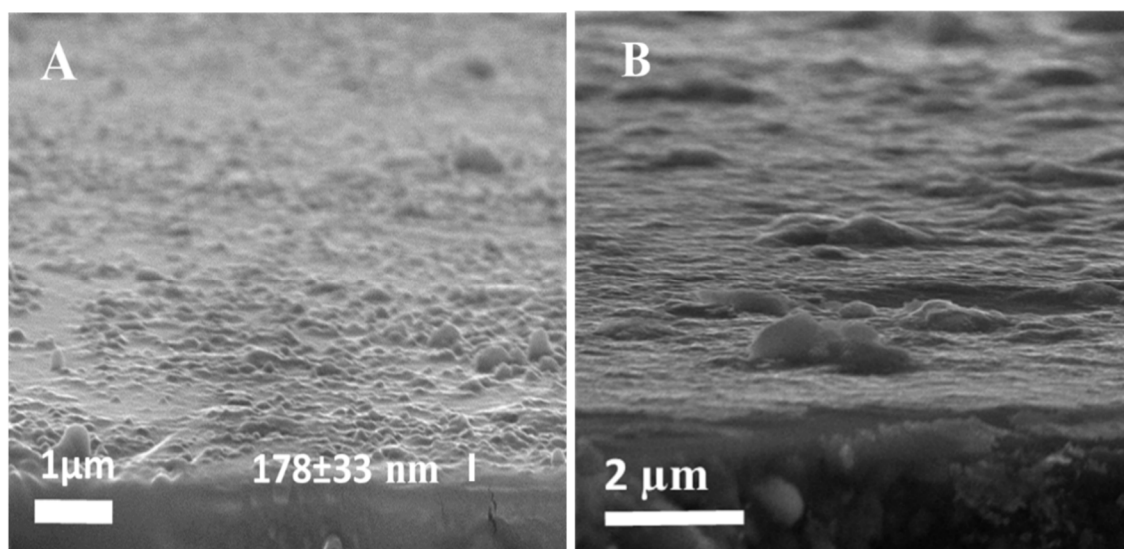
**Figure S6.** SEM images of ZIFs on glass substrates without functionalizing: (A) ZIF-8/glass\_1L; (B) ZIF-67/glass.



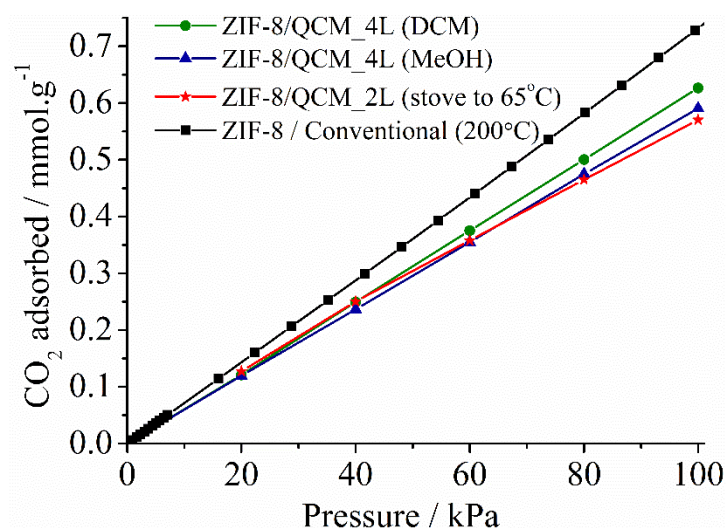


**Figure S8.** Zn and Co EDX mappings with spatial resolution of ca. 2-3  $\mu\text{m}$  corresponding to ZIF/glass samples: (A) ZIF-8/glass\_2L, (B) ZIF-67/glass\_2L, (C) ZIF-7/glass\_2L, (D) ZIF-93/glass\_2L. The average compositions (wt%) from 3-4 different places of the same sample are shown in (E).

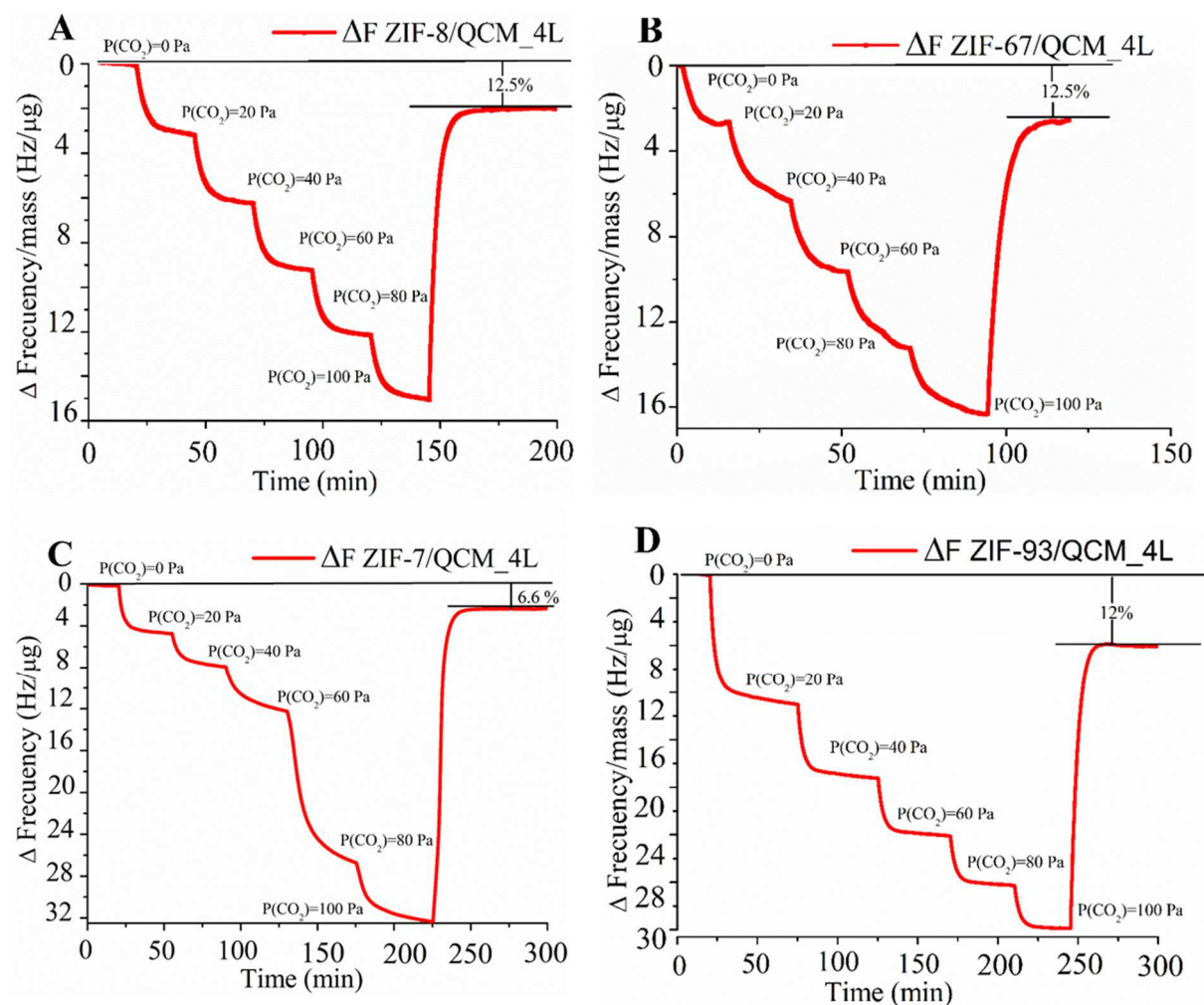




**Figure S9.** Cross-section SEM images of: (A) ZIF-8/glass\_3L and (B) ZIF-93/glass\_3L.



**Figure S10.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 25-30 °C upon applying different activation methods: ZIF-8/QCM\_4L (DCM), ZIF-8/QCM\_4L (MeOH), ZIF-8/QCM\_2L (stove to 65 °C), ZIF-8\_Conventional (200 °C).



**Figure S11.** Resonant frequency/mass deposited as a function of time for ZIF/QCMs: (A) ZIF-8 (7  $\mu\text{g}$ ); (B) ZIF-67 (3  $\mu\text{g}$ ); (C) ZIF-7 (13  $\mu\text{g}$ ); and (D) ZIF-93 (11  $\mu\text{g}$ ).

# CAPITULO 5

## Conclusiones

## Capítulo 5 - Conclusiones

De los objetivos planteados y los resultados alcanzados de esta memoria, se extraen las conclusiones que se detallan a continuación:

### 5.1 Deposición controlada de MOF mediante recubrimiento por inmersión en membranas de nanocompuestos de película delgada para la nanofiltración con disolvente orgánico

- Se puede obtener una monocapa homogénea de cristales de ZIF-8 y ZIF-67 depositados por recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) en el soporte poroso de PI P84. Los porcentajes de área recubierta son  $99.6 \pm 0.5\%$  y  $59.5 \pm 1.6\%$ , respectivamente.
- El depósito de nanopartículas de MOF por recubrimiento por inmersión en el soporte de la membrana permitió su ubicación controlada en la película TFN. Esto garantiza una cobertura homogénea y continua del soporte con el relleno y permite un uso más racional de los reactivos al evitar su pérdida durante el lavado de la membrana en el proceso de IP.
- Esta técnica disminuye la aglomeración de las partículas de MOF a la vez que permite un ahorro en el uso de reactivos.
- Las imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana TNF PA/ZIF-8\_1L, preparada por polimerización interfacial (IP), demuestran que las nanopartículas ZIF-8 están bien integradas con la capa de PA debido a la buena compatibilidad entre ZIF-8 y PA. Por lo tanto, se puede decir que la superficie de la membrana es uniforme y casi libre de defectos.
- La observación en FTIR es consistente con la prevalencia de la estructura ZIF en el proceso de IP.
- Las membranas TFN PA/ZIF-8 y PA/ZIF-67 tienen ángulos de contacto mayores que los de la membrana TFC de PA, lo que se debe al carácter hidrofóbico de los ZIF.
- Las membranas TFN PA/ZIF-8\_1L y PA/ZIF-67\_1L ofrecen un mejor rendimiento que la membrana TFC sin partículas de ZIF con permeaciones de metanol de  $8,7$  y  $4,8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  y rechazos al colorante usado (*sunset yellow*) del 90 y del 79.3%, respectivamente.
- Los buenos resultados de permeación de metanol obtenidos por la membrana PA/ZIF-8-1L pueden ser debido a la elevada constante dieléctrica de este disolvente (32.6).
- La presencia de ZIF-8 crea nuevas vías de transporte para el disolvente, tal y como se ha establecido en trabajos previos con otros MOF aplicados a este tipo de membranas TFN.
- Cuando se duplicó el número de recubrimientos de ZIF, ambas membranas PA/ZIF-8\_2L ( $3,6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) y PA / ZIF-67\_2L ( $3,0 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) mostraron una disminución en la permeación de metanol en comparación con sus correspondientes membranas

PA/MOF\_1L y TFC (ver Fig. 7). Solo la membrana PA/ZIF-8\_2L mantuvo un alto rechazo al tinte (95%).

## **5.2 Recubrimientos finos homogéneos de estructuras zeolíticas de tipo imidazolato (ZIF) preparadas sobre sensores de cristal de cuarzo para la adsorción de CO<sub>2</sub>.**

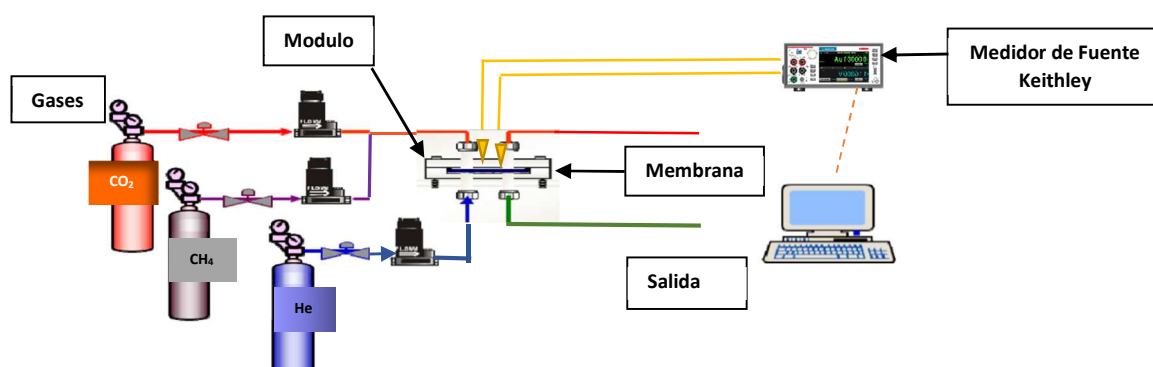
- Los tiempos necesarios para fabricar ZIF / QCM\_1L y ZIF / QCM\_4L son 14 min y 56 min, respectivamente, más cortos o comparables a otros métodos comunes. Esto se suma a la sencillez de la técnica usada aquí.
- Con este método, se obtuvieron películas delgadas homogéneas ZIF con un número controlado de monocapas de nanopartículas y manteniendo la cristalinidad de los ZIF aplicados.
- Con la técnica de *dip-coating* se obtuvieron películas delgadas con recubrimientos de hasta el 99.9 % después de 2 recubrimientos para los cuatro MOFs estudiados.
- El método de intercambio con vapor del diclorometado empleado para la activación de los ZIF en estudio favoreció los buenos resultados encontrados en la adsorción de CO<sub>2</sub>.
- Las películas de ZIF/QCM dieron lugar a valores de adsorción de CO<sub>2</sub> similares a los obtenidos a partir de polvos completamente activados de los ZIF en estudio.
- La película de ZIF-93/QCM presentó una adsorción más fuerte a baja presión por la hidrofilia del ZIF-93, cuyos grupos funcionales permiten el establecimiento de interacciones específicas con el dióxido de carbono.
- Las diferentes capacidades de adsorción están relacionadas con la composición de los ZIF. ZIF-8 y ZIF-67 tienen bajas adsorciones de CO<sub>2</sub> cuando se los compara con otros tipos de MOF.
- La metodología empleada proporcionó los tipos esperados de isothermas de acuerdo a la composición de cada ZIF. Así, el ZIF-7 y ZIF-93 demostraron una mayor accesibilidad a las moléculas de CO<sub>2</sub> que los otros dos ZIF, ZIF-8 y ZIF-67.
- Al depositar ZIF-7 sobre el QCM (ZIF-7/QCM) se obtuvo una isoterma semejante a la literatura para este material, asociada con una transición de fase. Sin embargo, la cantidad de gas adsorbido no alcanzó los valores previamente publicados para este material debido a que el sistema de QCM no puede soportar la temperatura necesaria para la completa activación del ZIF en cuestión.
- Alcanzado el estado estacionario, las frecuencias resonantes se recuperaron casi por completo (87-93%) sobre sus valores iniciales, lo que indica un proceso casi reversible.

# Anexo A

**Estudio preliminar sobre la influencia del campo eléctrico en las propiedades de permeación de membranas de CNT/ZIF-8 y de matriz mixta basadas en ZIF-8**

## Estudio preliminar sobre la influencia del campo eléctrico en las propiedades de permeación de membranas de CNT/ZIF-8 y de matriz mixta basadas en ZIF-8

Resumen: En este trabajo se prepararon membranas de CNT y ZIF-8 por prensado y de matriz mixta (MMM) basadas en ZIF-8. El procedimiento de prensado se llevó a cabo a diferentes presiones, comprobando que no se perdía la cristalinidad del MOF mediante análisis de XRD. Una vez evaluadas las condiciones de síntesis y de presión más adecuadas, se procedió a fabricar membranas prensadas CNT/ZIF-8. Además, se fabricaron membranas mixtas por el método convencional de *casting* de Pebax® 1657/ZIF-8, Matrimid® 5218/ZIF-8 y polisulfona/ZIF-8. Las membranas obtenidas se probaron en el módulo de permeación con aplicación de un campo eléctrico, mostrando un comportamiento de flexibilidad del ZIF que favoreció el transporte del gas a través de la membrana.



Esquema del sistema experimental de permeación de gases en membranas CNT/ZIF-8 y de matriz mixta (MMM) con aplicación de campo eléctrico.

### **A.1. Introducción**

La actual demanda mundial de energía y la industrialización creciente requieren una gran cantidad de combustible fósil, lo que resulta en una enorme emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera procedente de las centrales eléctricas resultando en el ya conocido calentamiento global. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar procesos de mitigación de CO<sub>2</sub>. La separación y captura de CO<sub>2</sub> se puede lograr de manera eficiente mediante las tecnologías de membranas [322], en comparación con los métodos tradicionales convencionales basados sobre todo en la absorción con aminas, que consumen mayor energía y pueden ser fuente de contaminación [323].

En general, las membranas poliméricas que se usan para la separación de CO<sub>2</sub> sufren limitaciones de permeabilidad y selectividad. Las inorgánicas, en cambio, muestran una difusividad y selectividad significativamente mayor de las moléculas de gas, pero son mucho más caras de fabricar. En este sentido, las membranas de matriz mixta (MMM), que se obtienen a través de la interacción sinérgica entre el relleno inorgánico y la matriz polimérica, son las mejores candidatas combinando las ventajas de ambos componentes [324]. La elección de los materiales de relleno inorgánicos adecuados para la fabricación de MMMs, atendiendo a sus características de textura y su interacción relleno-polímeros, resulta compleja [325, 326]. En general, los materiales de relleno porosos como las zeolitas, el carbono, los MOF y las sílices mesoporosas dan una mejor compatibilidad con el polímero que los rellenos no porosos, debido sobre todo a su química superficial mucho más rica y adaptable.

Los nanotubos de carbono (CNT) consisten en estructuras hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp<sup>2</sup> (como en el grafito y en el grafeno) unidos entre sí para constituir tubos sin costuras enrollando grafeno. Las CNT se clasifican como de pared simple (SWCNT) y múltiple (MWCNT). Los CNT se dispersan uniformemente en matrices de polímeros y tienen un enlace carbono-carbono más fuerte en la capa de grafeno, lo que conduce a la mejora de la resistencia mecánica de las membranas incluso a una baja concentración en la matriz [326]. Los CNT poseen varios sitios de adsorción posibles (canales intersticiales), con alta energía de unión, y sitios de poros, con gran área superficial; ambos ayudan a que las velocidades de transporte de gas sean rápidas. Se ha comprobado que membranas con MOF basados en Zn o Cu, como el ZIF-8, junto a CNT, presentan una selectividad hacia gases basados en el carbono (como el CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub>) mayor que las membranas basadas en los mismos MOF debido a que los nanotubos de carbono afectan tanto a la química superficial como a la porosidad final de la membrana [327].



Los imidazolatos zeolíticos porosos (ZIF) consisten en centros metálicos tetraédricos enlazados mediante ligandos imidazolato generando estructuras porosas de topología zeolítica [88]. Atendiendo a su estabilidad química y térmica, alto nivel de porosidad, estructura flexible y posibilidades de funcionalización, los ZIF muestran un gran potencial para su aplicación en almacenamiento y separaciones de gases [328], como sensores [329] o como dispositivos electrónicos [330]. Específicamente, el ZIF más ampliamente estudiado, el ZIF-8, consiste en centros de Zn unidos al 2-metilimidazolato. El ZIF-8 se usa ampliamente como sustrato para fabricar compuestos híbridos. Recientemente, se ha informado sobre la posibilidad de utilizar campos eléctricos externos (E) como un estímulo adicional para desencadenar cambios estructurales en los MOF [331]. Además, se sabe que la introducción de materiales conductores en el ZIF-8 podría mejorar su conductividad. El contenido crítico de los materiales conductores es muy importante para diseñar compuestos de alto rendimiento de acuerdo con la teoría de la filtración [332]. Actualmente se están comenzando a desarrollar MOF conductores de la electricidad que responden al estímulo de un campo eléctrico [333]. En este trabajo, se propone estudiar la influencia que un campo eléctrico puede tener en las propiedades de permeación de gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  o  $\text{CO}_2$ ) de membranas basadas en CNT combinados con pequeñas nanopartículas de ZIF-8 y de membranas tipo MMM basadas en Pebax con cargas elevadas de ZIF-8. Para efectos de comparación se realizaron mediciones de separación de gases en el módulo metálico sin aplicación de campo eléctrico alimentando una mezcla equimolar de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ( $25/25 \text{ cm}^3$  (STP)/min).

## **A.2. Sección Experimental**

### **A.2.1 Materiales**

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% pureza, Sigma Aldrich), 2-metilimidazol (mIm) (99% pureza, Scharlab),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% pureza, Sigma Aldrich), metanol (99% pureza, Scharlab), CNT (proporcionados por el Instituto de Carboquímica-CSIC), el polímero Pebax® 1657 (proporcionado desinteresadamente por Arkema), polisulfona (PSF) Udel® P-3500 (donado por Solvay Advanced Polymers), y la poliimida (PI) Matrimid® 5218 (donada por Huntsman Advanced Materials). Se usaron como se recibieron sin más purificación.

### **A.2.2. Síntesis de ZIF**

#### ***Síntesis de ZIF-8 (70 nm)***

Las partículas de ZIF-8 se sintetizaron en base a la metodología reportada previamente [36]. Se usó la siguiente composición molar: 1 Zn: 8 mIm: 700 MeOH. Se disolvieron Zn ( $\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,41 g) y mIm (3,1 g) por separado en 67 mL de metanol cada uno. A continuación, la disolución del ligando se vertió sobre la de la sal metálica y la disolución

resultante se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Esto produjo una dispersión blanca que contiene cristales de ZIF-8. Finalmente se lava con metanol y se centrifuga 3 veces durante 15 min a 10.000 rpm para separar el sólido. A continuación, se seca en una estufa a 70 °C.

#### ***Síntesis de ZIF-8 (150 nm)***

Para sintetizar los cristales de ZIF-8, primero se tomaron 10,0 g de 2-metilimidazol y se disolvieron en 100 mL de metanol, agitando durante 10 min a temperatura ambiente con ayuda de un núcleo magnético. Seguidamente, se pesaron 4,8 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se añadieron a una disolución compuesta por 100 mL de metanol y 100 mL de agua destilada, agitando a temperatura ambiente durante 10 min de igual manera que con la disolución de 2-metilimidazol. Una vez preparadas, ambas disoluciones se mezclaron en un vaso de precipitados que se tapó con parafilm, agitando su contenido a temperatura ambiente durante 2 h con ayuda de un núcleo magnético. Una vez transcurridas las 2 h se recogió la suspensión generada, que había adquirido un tono lechoso de carácter opaco, se lavó con metanol y se centrifugó 3 veces durante 15 min a 10.000 rpm, separando de este modo el sólido del disolvente. Finalmente, se dejó secar durante 24 h en una estufa a una temperatura de 100 °C.

### **A.2.3 Preparación de membranas**

#### ***Fabricación de membranas prensadas de ZIF-8***

Para preparar las membranas formadas solamente por ZIF-8, se pesaron 100 mg del MOF y se vertieron en el cilindro de una prensa hidráulica (Specac Atlas 15T) aplicando una determinada presión a temperatura ambiente a través de un sistema de émbolo-pistón de un diámetro de 13 mm. Las presiones aplicadas fueron de 0,15, 0,19, 0,23, 0,26 y 0,29 GPa durante un período de 30 s. Las membranas así fabricadas se caracterizaron para determinar la presión más adecuada manteniendo la cristalinidad del MOF.

#### ***Fabricación de membranas de ZIF-8/CNT***

Para preparar las membranas ZIF-8-CNT se pesaron 93 mg del MOF y 7 mg de CNT (7% en peso de CNT) en un vial Eppendorf, al cual se añadieron 6 mL de metanol. El resultado se sometió a la acción de un baño de ultrasonidos durante 2 h, dejando evaporar después el alcohol por completo a 70°C. Finalmente, se mezcla manualmente antes de verterlo en el cilindro de la prensa, donde se compactó por efecto de la presión aplicada (0,19 GPa). El mismo procedimiento se repitió, pero utilizando etanol como medio de dispersión. Los dos tipos de membranas prensadas dispersadas en metanol y etanol se caracterizaron

usando diferentes técnicas. La figura A.1 representa el procedimiento de preparación de membranas prensadas CNT/ZIF-8.



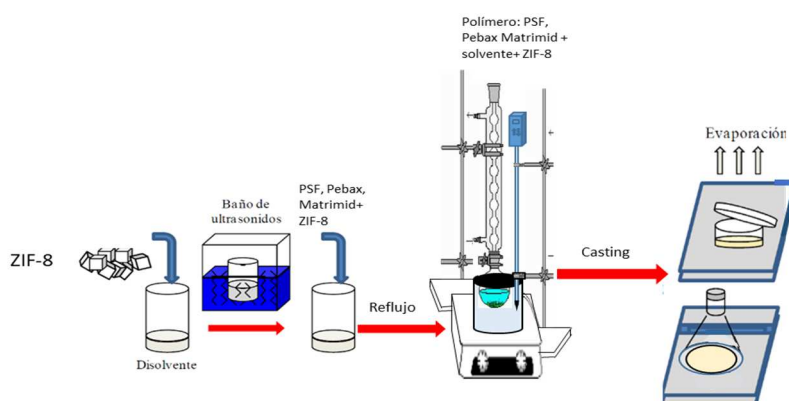
**Figura A.1. Preparación de membranas prensadas CNT/ZIF-8  
MMM de Pebax® 1657/ ZIF-8**

Para la preparación de membranas Pebax® 1657 inicialmente se disolvieron los gránulos de polímero en una mezcla de EtOH/H<sub>2</sub>O 70/30 (v/v) a 90°C durante 1 h. La disolución de polímero se fundió sobre el soporte correspondiente usando el mismo aplicador de película que antes. Posteriormente, la membrana se mantuvo a temperatura ambiente durante 1 día para la evaporación completa del disolvente. En el caso de las MMM de Pebax® 1657 /ZIF-8, la cantidad correspondiente de ZIF-8, el 20% en carga, se dispersó en la mezcla EtOH/H<sub>2</sub>O. Posteriormente, se añadieron los gránulos de Pebax® 1657 y la suspensión resultante se calentó a 90 °C hasta la disolución completa del polímero después de aproximadamente 1 h. Las membranas de Pebax® 1657 puro se prepararon con un grosor aproximado de 80 µm, para fines comparativos. En este caso, la disolución de polímero se vertió en una placa de Petri y el disolvente se dejó evaporar lentamente durante 72 h a temperatura ambiente (ver **Figura A.1.**).

#### *Membranas MMM: PSF /ZIF-8 y Matrimid®/ZIF-8*

El primer paso consistió en la eliminación de cualquier traza de humedad en los polímeros. Para ello se secaron a vacío la polisulfona (PSF) Udel® (a 120 °C), la poliimida (PI) Matrimid® (a 150 °C) durante la noche. Para preparar membranas únicamente poliméricas se disolvió 0,4 g de PSF o PI en 3,6 mL de etanol y el resultado se dejó en agitación durante un día dando lugar a una solución viscosa. El procedimiento para la fabricación de MMM es idéntico al anterior, pero con una etapa previa de dispersión de ZIF-8 con carga del 20%, en una proporción de 90/10 % en peso de disolvente/suma de material inorgánico, mantenido esta relación constante. Posteriormente, se añadió el polímero y toda la suspensión obtenida se dejó agitar magnéticamente durante 24 h, incluyendo tres intervalos de ultrasónicos de 15 min para asegurar una buena dispersión. Entonces, se realizó el *casting* de las suspensiones de polímero o MOF-polímero. Este consistió en verter la suspensión viscosa sobre una superficie plana (una placa Petri). Esta suspensión no debe ser

muy diluida para evitar formar membranas extremadamente finas, ya que la viscosidad está directamente relacionada con el espesor final. A continuación, se procedió al secado por evaporación natural del disolvente en condiciones ambientales. Para ello, la placa Petri se tapó parcialmente (dejando una pequeña rendija) o también se hizo tapando con un embudo cubierto la parte más estrecha con papel Kimwipe® en una placa Petri, dejando evaporar el disolvente durante toda la noche. Las películas secas se situaron durante 24 h en una estufa de vacío VO 200 (*Memmert*) a 10 mbar de presión (incluyendo una rampa de calentamiento y de enfriamiento de aproximadamente 1 h) y 120 °C de temperatura (membranas de PSF), 150 °C (membranas de *Matrimid*®) para eliminar el disolvente sobrante (ver **Figura A.2.**).



**Figura A.2.** Preparación de membranas MMM/ZIF-8

#### A.2.5. Caracterización

Los análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo utilizando un equipo Mettler Toledo TGA /STDA 851e. Las muestras (10 mg) colocadas en crisoles de alúmina de 70  $\mu\text{L}$  se calentaron bajo un flujo de aire de 40  $\text{cm}^3$  (STP)  $\text{min}^{-1}$  de 25 a 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Las partículas de MOF y las membranas se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Inspect-F (FEI) operado a 15 kV, previamente recubiertas con Pt. Las secciones transversales de las membranas se prepararon por fractura seca después de la inmersión en  $\text{N}_2$  líquido y posteriormente se recubrieron con Pt. También se realizaron análisis elementales EDX con objeto de detectar la presencia de metales de los ZIF. Las distribuciones de tamaño de partícula se obtuvieron utilizando el programa ImageJ 1.50i contando al menos 250 partículas en cada muestra. Para construir el histograma de los tamaños de partícula, se usó el método de Sturges [334].

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para las partículas de MOF y para las diferentes muestras de membrana, utilizando un espectrómetro Bruker Vertex 70 equipado con un detector de sulfato de triglicina DTGS y un accesorio

Golden Gate Diamond de ATR (reflexión total atenuada). Los espectros se registraron en el lado de Pebax® 1657 promediando 40 escaneos en el rango de números de onda de 500 a 4500  $\text{cm}^{-1}$  a una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Esta técnica se usó para estudiar la identificación de grupos funcionales de las membranas. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los MOF y membranas se obtuvieron mediante el equipo Panalytical Empyrean, usando radiación CuK ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), y tomando datos de  $2\theta = 2,5^\circ$  a  $40^\circ$  a una velocidad de exploración de  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ .

#### A.2.6 Análisis de separación de gases

Las membranas se recortaron al tamaño del módulo de permeación que consta de dos piezas de acero inoxidable y un soporte de disco macroporoso 316LSS (Mott Co.) de 3,14  $\text{cm}^2$  con un tamaño de poro nominal de 20  $\mu\text{m}$ , y se sujetaron al interior con juntas teóricas de silicona. El módulo de permeación se colocó en un horno Memmert UNE 200 para controlar la temperatura de los experimentos. Las mediciones de separación de gases se llevaron a cabo alimentando una mezcla equimolar de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ( $25/25 \text{ cm}^3 \text{ (STP) min}^{-1}$ ) a 3–5 bar de presión en el lado de alimentación por medio de dos controladores de flujo másico (Alicat Scientific, MC-100CCM -D), mientras que el lado de permeado de la membrana se barrió con una corriente controlada de flujo másico de  $1 \text{ cm}^3 \text{ (STP) min}^{-1}$  de He a 1 bar (Alicat Scientific, MC-5CCM-D). Las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en las corrientes de salida se analizaron utilizando un microcromatógrafo de gases en línea Agilent 3000A equipado con un detector de conductividad térmica. Una vez que alcanzado el estado estacionario de la corriente de salida del módulo de membrana (durante al menos 3 h), se calcularon las permeabilidades en Barrer ( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ ) y la selectividad de separación como la relación de permeabilidades de los componentes.

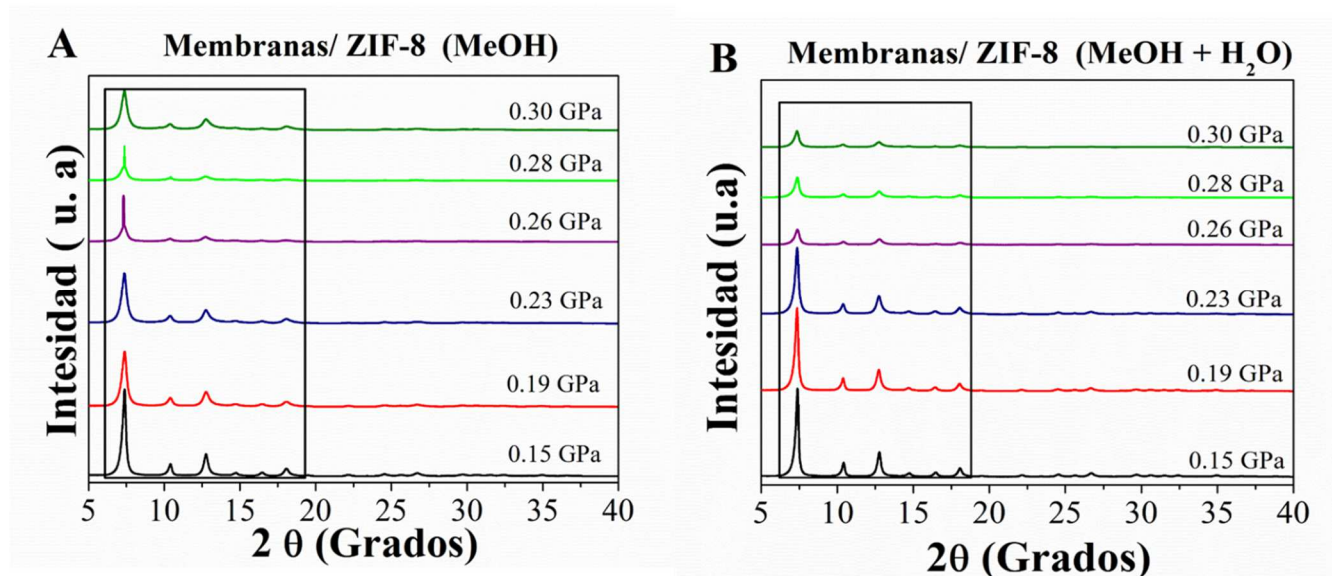
#### A.2.7 Análisis de separación de gases con campo eléctrico

Las muestras de membrana se colocaron en un módulo que consta de dos piezas de polioximetileno (POM Delrin) de (3,14  $\text{cm}^2$ ) y se sujetaron al interior con anillos del mismo material. Los extremos del módulo de permeación se conectaron a un medidor de fuente Keithley, generando un campo eléctrico sobre la membrana. Las mediciones de separación de gases se llevaron a cabo permeando 100 mL de gases individuales de  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , aplicando un campo eléctrico in situ de 35 V/mm. Las presiones de un solo gas medidas in situ para estos gases se muestran antes de aplicar un campo E, tras la aplicación de un campo E, y después de 200 min de relajación aproximadamente. Las selectividades ideales (cociente de las permeabilidades ideales  $P_1/P_2$ ) se calcularon a partir de estas permeabilidades de un solo gas.

### A.3 Resultados y discusión

#### A.3.1. Caracterización de los ZIF

Se midió la difracción de rayos X tanto de los cristales de ZIF-8 sintetizados, como de las membranas fabricadas. Para ello, se hizo un barrido de la superficie del material a estudiar desde un ángulo mínimo de  $2,5^\circ$  hasta un ángulo máximo de  $40^\circ$ , con un tiempo de paso de 50 s y 5 repeticiones. De este modo, no solo se pudo comprobar la correcta estructura cristalina del ZIF-8 sintetizado, sino que se observó la posible modificación de la cristalinidad del ZIF-8 tras haber aplicado las diferentes presiones (0,15), (0,19), (0,23), (0,26) y (0,29) GPa sobre la misma en la fabricación de membranas. Estas pruebas se realizaron en las dos síntesis de ZIF-8 con tamaños de 70 y 150 nm (ver **Figura A.3.**). En todos estos análisis, el ZIF-8, la fase obtenida, es sin impurezas. Además, se puede observar que las membranas/ZIF-8 en general, tienen intensidades de pico que va disminuyendo en los tres principales picos  $2\theta = (7,40^\circ)$ ,  $(10,4^\circ)$  y  $(12,8^\circ)$  lo que también indica que la cristalinidad disminuye a medida que aumenta la presión aplicada en las membranas prensadas. La altura y el ancho de estos tres primeros picos es equivalente para todas las muestras, con diferencias en el ancho total a mitad del máximo (FWHM, full width at half maximum) calculado por la ecuación de Scherrer [335], entre  $(0,34^\circ)$  y  $(0,49^\circ)$ .

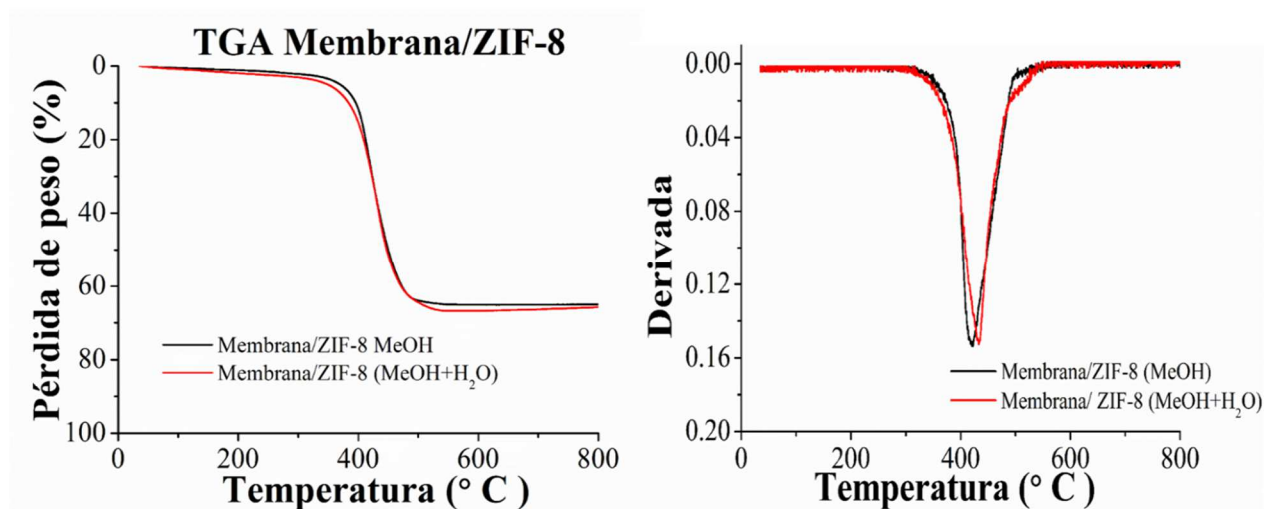


**Figura. A.3.** *Difractogramas de rayos X en diferentes presiones de membranas/ZIF-8 preparadas por prensado: (A) síntesis en MeOH y (B) síntesis en (MeOH + agua).*

Se determinaron las estabilidades térmicas por TGA de los dos tipos de síntesis de ZIF-8 (ver **Figura A.4.**). El ZIF-8 mostró una pérdida de peso de  $\sim 3\%$  comenzando desde  $120^\circ\text{C}$  y continuando hasta  $320^\circ\text{C}$ , que normalmente se atribuye a la presencia de un disolvente residual o moléculas huésped. Además, tuvo lugar una etapa de descomposición



entre 370 °C y 560 °C. Solo quedó el 35% del material después de 560 °C, lo que puede asociarse con ZnO [336].



**Figura A.4.** TGA en aire de membradas prensadas de ZIF-8 (síntesis en MeOH y síntesis en MeOH+agua)

Las isotermas de adsorción/desorción exhibieron el rápido aumento esperado de la adsorción de nitrógeno a una presión relativa muy baja y una adsorción casi constante a alta presión relativa, de acuerdo con las isotermas de tipo I esperadas de las estructuras microporosas ZIF (ver **Figura A.5.**). El área superficial específica BET es de 1536 m<sup>2</sup>/g y los valores de volumen de poro están de acuerdo con los reportados previamente [337]. Es bien sabido que las isotermas de adsorción de nitrógeno (diámetro cinético de 0,36 nm) son causadas por cambios estructurales de ZIF. En particular, la ampliación del tamaño de la ventana de ZIF-8 (0,34 nm) que conecta sus grandes cavidades (1,16 nm) provoca la difusión más rápida de las moléculas a través de su porosidad.

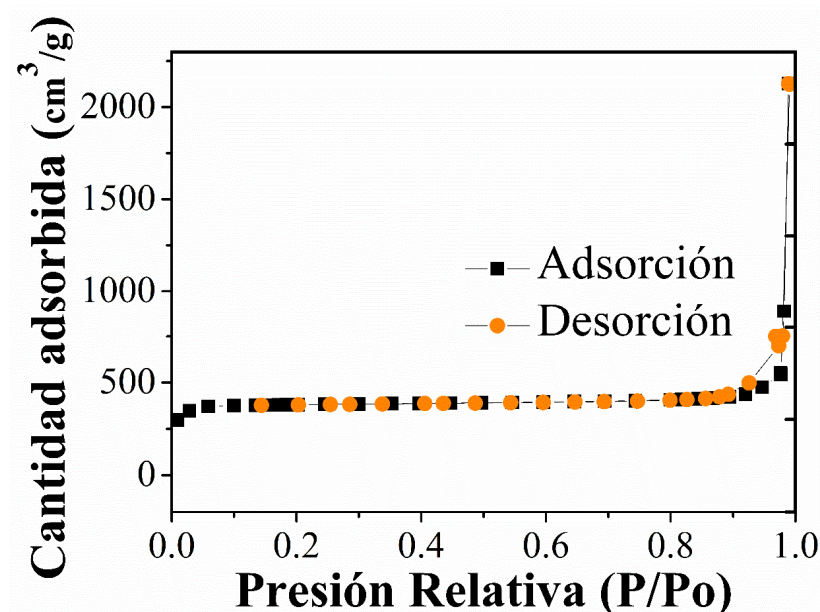


Figura A.5. Isotermas de adsorción y desorción del ZIF-8 realizadas con  $N_2$  a 77 K.

### A.3.2. Caracterización de Membranas prensadas ZIF-8/CNT

Las imágenes representativas de las diferentes muestras se presentan en la **Figura A.6.** donde se visualizan los diferentes tamaños de partícula de (A) 70 nm y de (B) 143 nm, aproximadamente y su morfología tiene bordes bien definidos, de acuerdo con la forma típica el dodecaedro rómbico del ZIF-8. Esta morfología se ha reportado previamente [338], y como en la mayoría de los materiales cristalinos, es inducida por cambios en los niveles de saturación durante el crecimiento cristalino [339]. A partir de este gráfico, se obtuvieron tamaños de partícula promedio para cada muestra ( $72 \pm 13$  y  $143 \pm 15$  nm) (ver **Figura A.7.**).

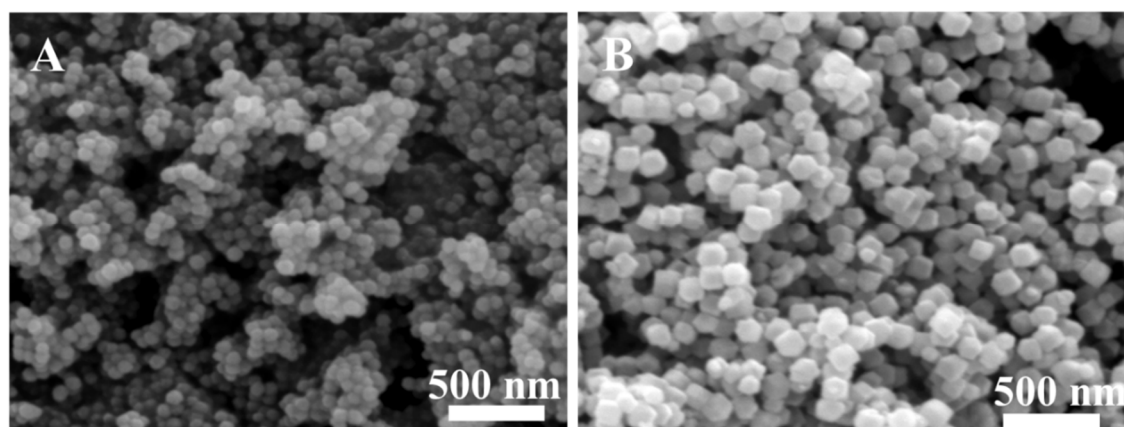
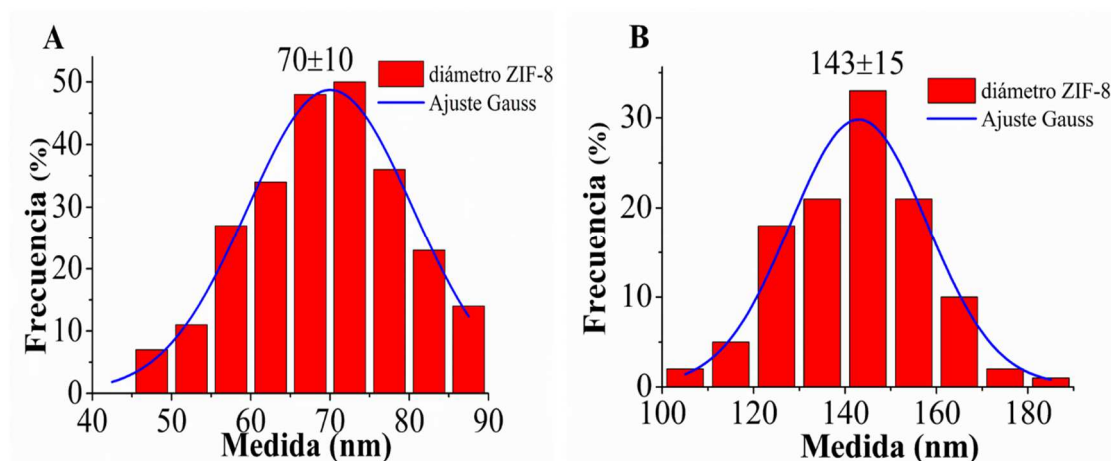
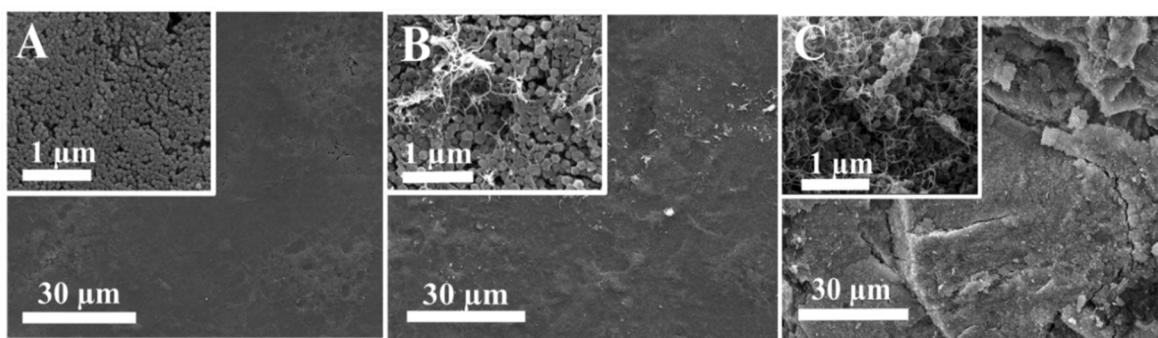


Figura A.6. Imágenes SEM de partículas de ZIF-8: (A) síntesis en MeOH, (B) síntesis en MeOH+H<sub>2</sub>O.



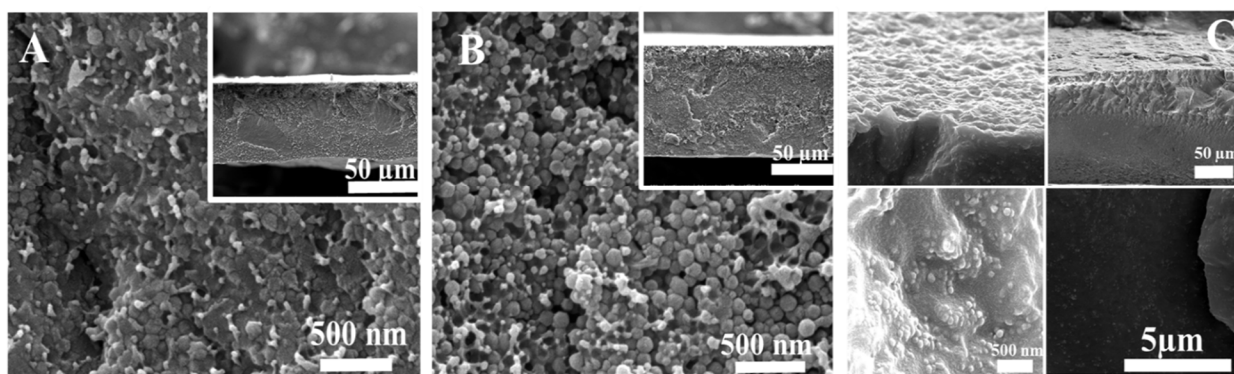
**Figura. A.7.** Ajustes de Gauss para el tamaño de partícula calculado de: (A) ZIF-8 (síntesis en MeOH); (B) ZIF-8 (síntesis en MeOH-agua).

En base a la caracterización de estas dos síntesis de MOF, se escoge la que da mejores resultados para la fabricación de las membranas CNT/ZIF-8. Estas membranas se observaron por SEM para evaluar su homogeneidad y consistencia. Por observación simple de la **Figura A.8** (A), la membrana CNT/ZIF-8 realizada con síntesis únicamente en metanol y con dispersión en el mismo disolvente es la que presenta mejor consistencia, mayor uniformidad y una distribución adecuada del CNT, no así las otras membranas (Figura A.8 (B) y A.8 (C)) donde existe disgregación del material y una mayor aglomeración del CNT. Cabe indicar que el bajo contenido de CNT (7%), hace que la mayoría estén incrustados por los cristales de ZIF-8 y pocos de ellos se pueden encontrar en imágenes SEM, similar a lo reportado [340].



**Figura A.8.** (A) CNT/ZIF-8 (síntesis en MeOH y dispersión con metanol), (B) CNT/ZIF-8 (síntesis en MeOH+H<sub>2</sub>O y dispersión con etanol), (C) CNT/ZIF-8 (síntesis MeOH+H<sub>2</sub>O y dispersión con metanol). En todos los casos 7 % en peso de nanotubos sobre su mezcla con ZIF-8.

La **Figura A.9.** muestra las imágenes SEM de la sección transversal de las MMM de Matrimid®/ZIF-8, PSF/ZIF-8 y Pebax® 1657/ZIF-8, todas con 20% en peso de MOF. Visualizando la superficie y la sección transversal, se observa que, en los tres casos, las nanopartículas de ZIF-8 se distribuyen homogéneamente por toda la matriz de polímero. Además, no se aprecian huecos interfaciales entre las nanopartículas de ZIF-8 y el polímero, pese a la alta concentración de 20 % en peso de carga. Esto sugiere una buena compatibilidad entre el relleno y la matriz polimérica, lo que es el primer paso para obtener un buen rendimiento de separación de las membranas.



**Figura A.9.** Imágenes SEM de sección transversal de MMMs compuestas por: (A) Matrimid®/ZIF-8, (B) PSF/ZIF-8 y (C) Pebax® 1657/ZIF-8

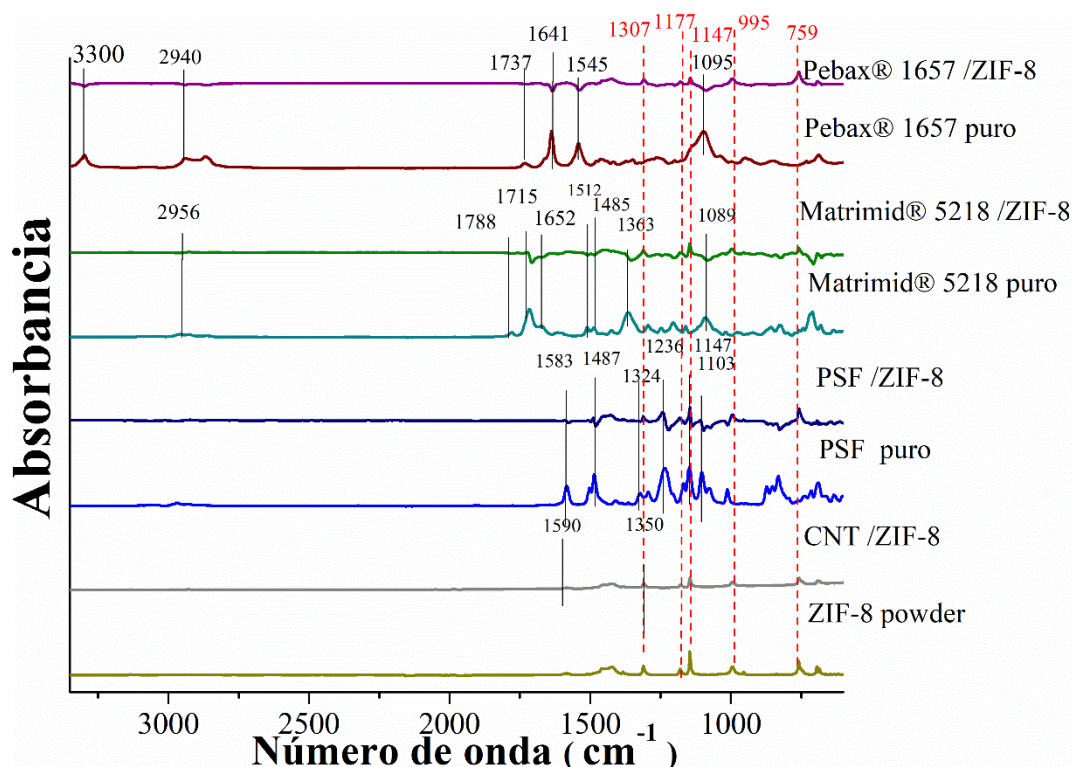
La **Figura A.10** muestra espectros de FTIR similares al ZIF-8 para las membranas prensadas CNT/ZIF-8 y MMM basadas en ZIF-8. Por lo general, se observan bandas muy intensas en el rango de 1300-1700  $\text{cm}^{-1}$  y por debajo de 900  $\text{cm}^{-1}$ , lo que dificulta cualquier comparación con las vibraciones del ZIF-8. Es por esto por lo que se restó el espectro correspondiente al polímero puro en cada caso. En este rango el ZIF-8 también muestra bandas a 954 y 995  $\text{cm}^{-1}$  y dos bandas intensas a 1147 y 1175  $\text{cm}^{-1}$ , esta última atribuida a las vibraciones del anillo C-N [341].

Las membranas CNT/ZIF-8 muestran los picos de FTIR a 1590  $\text{cm}^{-1}$  y 1350  $\text{cm}^{-1}$  característicos de los CNT (**Figura A.10.**). Como cabía esperar, todos los picos típicos del ZIF-8 se mostraron en el espectro FTIR de CNT/ZIF-8, como el estiramiento de C-H aromático y alifático de las bandas de imidazol (3132 y 2927  $\text{cm}^{-1}$ ), modo de estiramiento C-N (1570  $\text{cm}^{-1}$ ) y estiramiento del anillo de imidazol (1350–1500  $\text{cm}^{-1}$ ) [342]. El espectro ATR-FTIR de la membrana de Pebax® 1657/ZIF-8 se muestra también en la Figura A.10. En la película de Pebax® 1657 puro, los picos característicos en 1737 y 1095  $\text{cm}^{-1}$  representan vibraciones de estiramiento  $\text{C=O}$  y  $\text{C-O}$ , respectivamente. Dos picos más a 1641 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de  $\text{H-N-C=O}$  y el grupo N-H, respectivamente. La

vibración de estiramiento a  $2940\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de  $\text{C-H}$  alifático. El estiramiento de  $\text{C=O}$  en el grupo amida de Pebax está constituido por dos tipos, el pico de  $\text{C=O}$  de amida libre a  $1657\text{ cm}^{-1}$  y el pico de amida unido por enlace de hidrógeno a  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de Pebax reticulado muestran también un pico a  $1545\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de estiramiento  $\text{C-O}$  que se ha reducido debido al enlace de uretano entre los grupos  $\text{-OH}$  terminales de Pebax y los grupos carbonilo del reticulador [339].

En la misma **Figura A.10.** también se hallan los picos característicos de la membrana Matrimid®/ZIF-8:  $2956, 1788, 1715, 1652, 1512, 1485, 1363$  y  $1089\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $2956\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo de estiramiento  $\text{C-H}$  del grupo metilo. Los picos a  $1778$  y  $1715\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los estiramiento simétricos y asimétricos de los grupos  $\text{CO}$  de la imida. La banda de  $1672\text{ cm}^{-1}$  es asignada al modo de estiramiento de benzofenona  $\text{C=O}$ . Las bandas a  $1512$  y  $1488\text{ cm}^{-1}$  se han asignado al estiramiento aromático del grupo fenilo paradisustituido. Las bandas de absorción de  $1363$  y  $1089\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de estiramiento del  $\text{C-N-C}$  del anillo imida de 5 miembros. Las bandas obtenidas para la MMM de Matrimid®/ZIF-8 muestran las características presentes tanto para ZIF-8 como para Matrimid®. Sin embargo, la banda  $\text{C-N}$  para ZIF-8 a  $1580\text{ cm}^{-1}$  queda enmascarada por las bandas correspondientes a los enlaces  $\text{C=O}$  y  $\text{C=C}$  de Matrimid® [343]. De la misma forma, el FTIR de la MMM de PSF/ZIF-8 muestra los espectros característicos de la PSF y del ZIF-8. La PSF tiene picos en  $1486, 1583, 1236, 1102$  y  $1147\text{ cm}^{-1}$ , tal y como aparecen publicados en la literatura [344, 345]. Los dos primeros picos se pueden atribuir al estiramiento aromático  $\text{C=C}$ . La banda a  $1236\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento asimétrico  $\text{C-O-C}$  del grupo arilo. Los picos a  $1103$  y  $1147\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar al estiramiento simétrico y asimétrico  $\text{O=S=O}$  del grupo sulfona, respectivamente. Las bandas a  $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir a la unión  $\text{C-H}$ . Las bandas principales que caracterizan a ZIF-8 son  $759, 1147\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento  $\text{C-N}$ ) y  $1583\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento  $\text{C=N}$ ). En las bandas de ZIF-8 y PSF [344] se puede asignar un cambio de dirección hacia una posible formación de enlaces de hidrógeno entre ZIF-8 y el pico de PSF en  $1236\text{ cm}^{-1}$  [346] asignado al estiramiento del grupo  $\text{C-O-C}$ , [345-347].



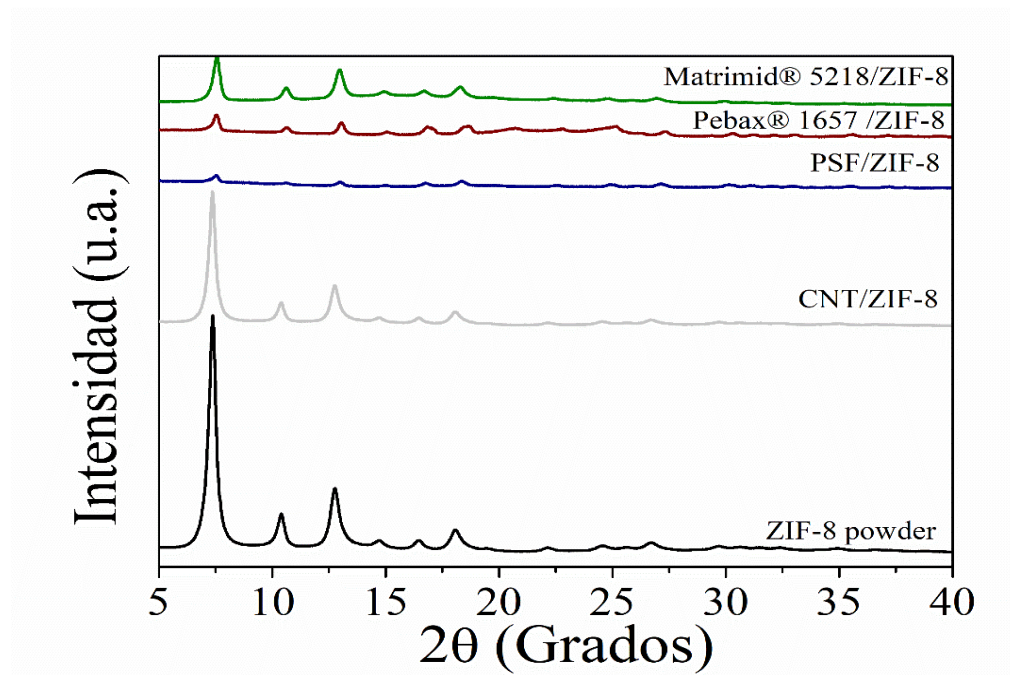


**Figura A.10.** ATR-FTIR de membranas CNT/ZIF-8, Matrimid®/ZIF-8, PSF/ZIF-8, Pebax® 1657/ZIF-8 comparadas con ZIF-8 (síntesis MeOH). En las MMM se han restado los espectros de los correspondientes polímeros.

La Figura A.11. muestra los difractogramas de rayos X del compuesto CNT/ZIF-8; estos están de acuerdo con el del ZIF-8 puro [348], tal y como cabría esperar. Esto también demuestra que la fabricación de estas membranas prensadas se llevó a cabo sin afectar a la cristalinidad del ZIF y sin generar fases impuras. El pico de difracción a  $26,5^\circ$  se atribuyó al carbono poroso [349] de CNT/ZIF-8. Además, la Figura A.11 también muestra los difractogramas de rayos X de las diferentes membranas, del ZIF-8 y de las membranas poliméricas puras su para comparación. En el caso del polímero Pebax® 1657 se muestran picos característicos en  $2\theta = 5,8^\circ$ ,  $12,6^\circ$  y  $24,4^\circ$  [350]. Estas señales también son notables en los difractogramas de las MMM, aunque con una intensidad menor debido a la mayor cristalinidad de los rellenos de MOF. Además, después de la incorporación de los MOF, las posiciones de  $2\theta$  del Pebax® 1657 permanecieron casi inalteradas, lo que demuestra que no hubo cambios en el espaciado del polímero. En el caso de PSF/ZIF-8 se puede ver que el procedimiento de preparación de la membrana tampoco alteró las cristalinidad del relleno. Además, el pico ancho para el polímero puro centrado en  $2\theta = 17,4^\circ$  se desplazó hasta aproximadamente  $2\theta = 17,9\text{--}18,3^\circ$ , lo que es consistente con una fuerte interacción entre las fases continua y dispersa, reduciendo ligeramente la distancia entre las cadenas de polímeros [351], en este caso de  $5,1 \text{ \AA}$  hasta  $4,9\text{--}4,8 \text{ \AA}$  según la Ley de Bragg [352]. Las curvas de XRD adquiridas para las MMM de Matrimid®/ZIF-8 se muestran también en la misma figura. En



ella se observa que una vez más que el material ZIF-8 permanece cristalino después de la fabricación de la membrana.



**Figura A.11.** Difractogramas de rayos de membranas prensadas de ZIF-8 (síntesis MeOH) y MMM de ZIF-8 embebido en Matrimid®, PSF y Pebax® 1657 comparados con ZIF-8 en polvo.

Como se muestra en la **Figura A.12.** mediante los análisis termogravimétricos (TGA) en flujo de aire se determina la estabilidad térmica de las diferentes membranas preparadas. La curva de TGA de Matrimid® (**Figura A.12 (A)**) muestra una primera pérdida de peso de ~ 3% que se puede atribuir la evaporación de humedad. Se observa también una segunda pérdida de peso (~ 13%) a partir de los 150 °C hasta ~ 350 °C, que revela la evaporación de restos de disolvente. Se aprecia una tercera pérdida de peso a 520 °C que termina a 670 °C, donde las cadenas de poliimida se habrían degradado totalmente [353]. Este comportamiento típico de las membranas de Matrimid® ha sido documentado antes [354]. La MMM de Matrimid®/ZIF-8 presentó una mayor pérdida de peso (~ 15%), de 150 a 300 °C, que la de Matrimid®, quizá debido a que el MOF ayuda a retener una mayor cantidad de disolvente. Después de los 520 °C, las MMM mostraron la mayor pérdida de peso asociada a la degradación del polímero, como se ha mencionado previamente. En la **Figura A.12. (B)** también se muestran las MMMs de Pebax® 1657 pero con una pérdida de peso insignificante por debajo de los 250 °C que confirma la eliminación exitosa de cualquier disolvente residual en esas membranas. La temperatura a la que comienza a descomponerse la MMM Pebax® 1657/ZIF-8 es sustancialmente menor que para el Pebax puro (~ 250 °C para MMM Pebax® 1657/ZIF-8 frente a ~ 300 °C para el polímero Pebax puro), lo cual puede deberse al efecto catalítico de los metales del MOF, tal y como se ha sugerido

anteriormente [355]. Para ambas membranas, la pérdida de peso por encima de los 375 °C se debe a la carbonización del polímero.

La estabilidad térmica de la PSF alcanza hasta aproximadamente 500 °C (ver **Figura A.12 (C)**), similar a la reportada anteriormente [356], si bien esta no es una temperatura práctica para la polisulfona cuya temperatura de transición vítrea está en unos 185 °C. La verificación adicional de la estabilidad térmica de estas muestras se realizó calculando la derivada de las curvas de pérdida de peso a diferentes temperaturas (según aparecen en las ampliaciones de la Figura A.12). Todas las membranas preparadas tenían dos picos que representan dos temperaturas diferentes de velocidad máxima pérdida de peso. El primer tramo fue hasta alrededor de los 100 °C debido a la evaporación residuos de disolventes atrapados en la membrana durante el proceso de preparación, mientras que el segundo tramo se produce a aprox. los 500 °C para PSF pura y 525 °C para PSF/ZIF-8, lo que se atribuyó a la degradación del polímero y del propio ZIF-8.

**En la figura A.12 (D)** correspondiente a la curva TGA de CNT, podemos identificar a 650 °C la descomposición de los materiales de carbono similar a lo reportado [357]. La curva derivada correspondiente a CNT determina su temperatura de oxidación en un solo pico a los (~ 400 °C) que puede indicar la presencia de carbonos amorfos, que se degradan a temperaturas más bajas que las de los carbonos estructurados [358]. La estabilidad térmica entre CNT/ZIF-8 y ZIF-8 es casi similar, empieza a descomponerse aproximadamente a los 300 °C, con un (~ 36%) de pérdida de peso semejante a lo reportado anteriormente [359]. Su velocidad máxima de descomposición en su derivada es mayor 417° C mayor a la de CNT lo que indica que los compuestos ZIF-8/CNT muestran una estabilidad térmica mejorada.

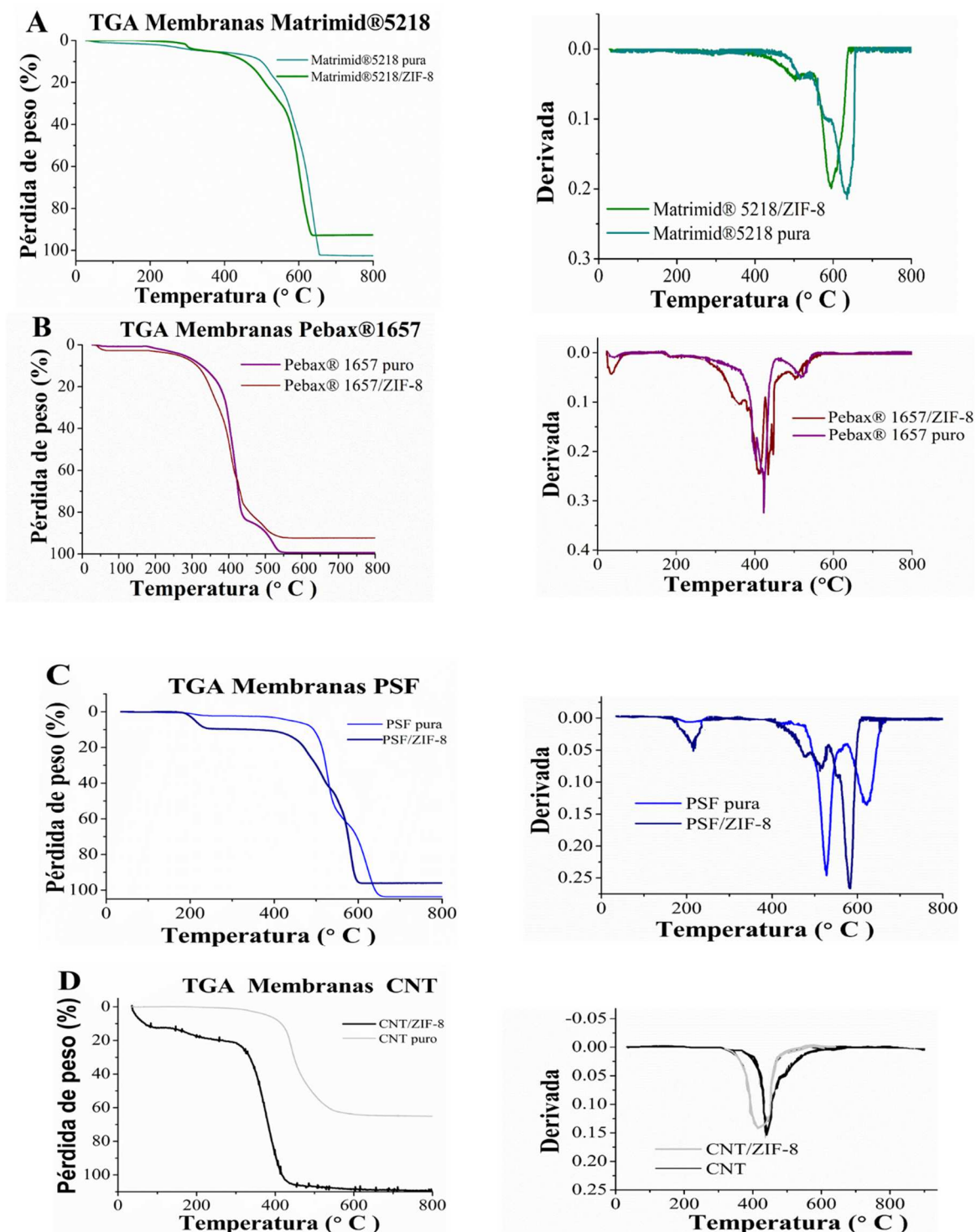


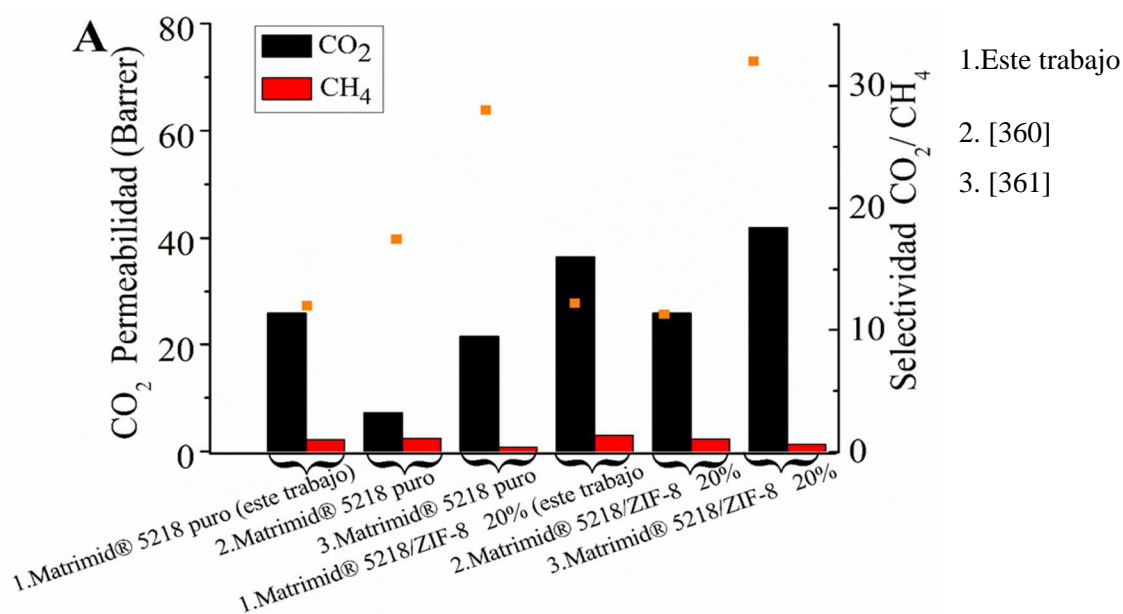
Figura A.12. Perfil de TGA de los MMM Matrimid® 5218/ ZIF-8, Pebax® 1657/ZIF-8.

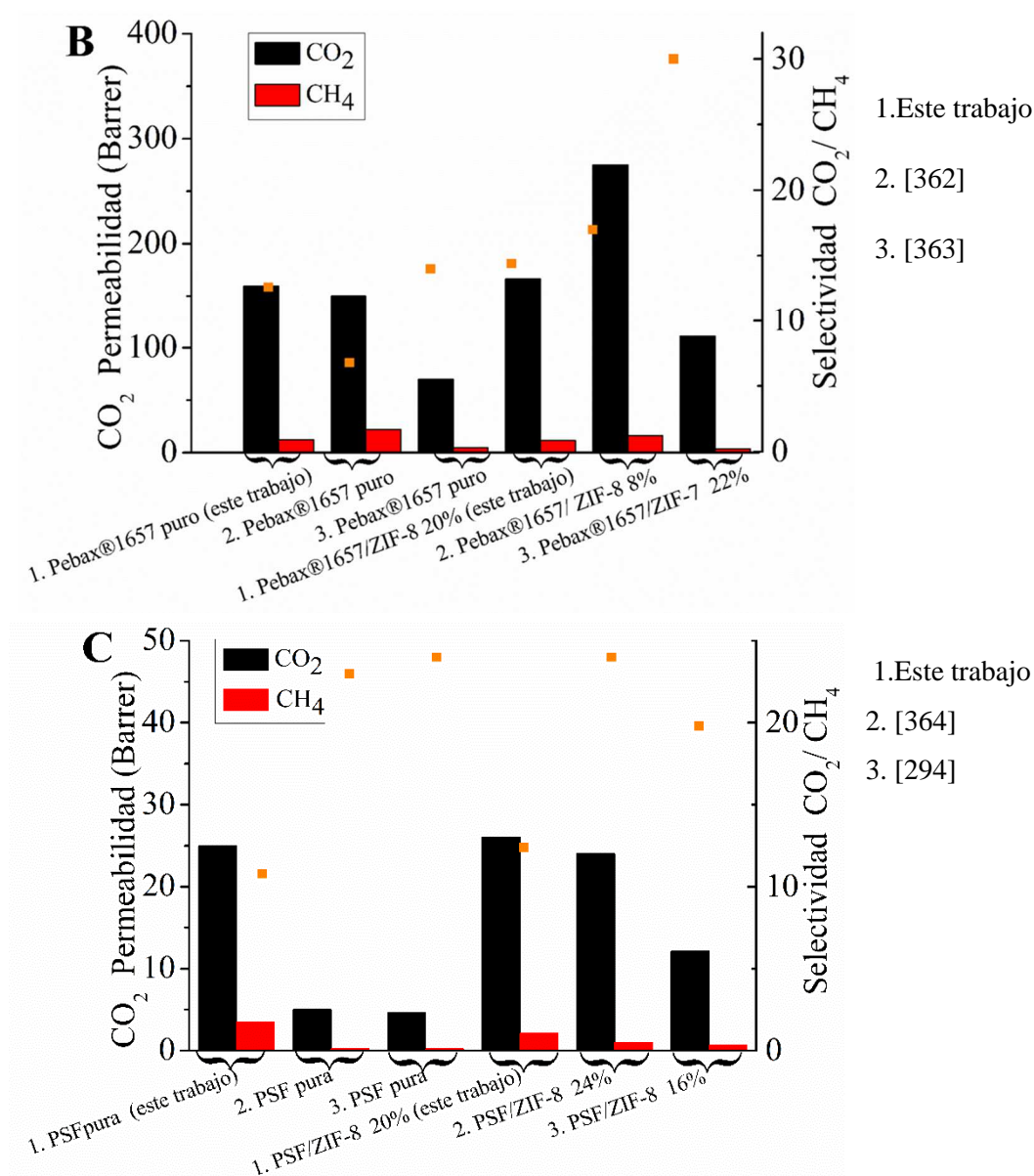
#### A.3.4. Análisis de gases

Inicialmente, en la **Figura A.13**, se evalúa el rendimiento de membranas de Matrimid®, Pebax® 1657, y PSF, puras y con sus respectivas MMMs basadas en ZIF-8, todas sin campo eléctrico. Estas membranas son comparadas con trabajos reportados previamente con el fin de evaluar la efectividad de la carga de 20% de ZIF-8 aplicada en cada una de

ellas. Se emplearon mezclas equimolares de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$  y presión de 3 bar en la alimentación, en el equipo convencional. Las MMMs descritas arriba basadas en los polímeros Matrimid<sup>®</sup>, Pebax<sup>®</sup> 1657, y PSF mostraron selectividades de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  similares, con valores alrededor de 12,3, 14 y 12, respectivamente, con permeabilidades de  $\text{CO}_2$  de (36,5), (166,5) y (26) Barrer, similares a los reportados previamente. Según estos datos, la de mejor rendimiento es la membrana Pebax<sup>®</sup> 1657/ZIF-8, con una alta permeabilidad y selectividad aceptable.

La selectividad de la membrana se mejoró con la incorporación de ZIF-8 en la matriz polimérica debido a su alta absorción de  $\text{CO}_2$  sobre el gas  $\text{CH}_4$ . Considerando por separado el efecto de la difusividad y selectividad de los MOF en el rendimiento de separación de gases de las membranas, se esperaba que el ZIF-8 tuviera un este efecto favorable sobre la difusividad gracias a su microporosidad.

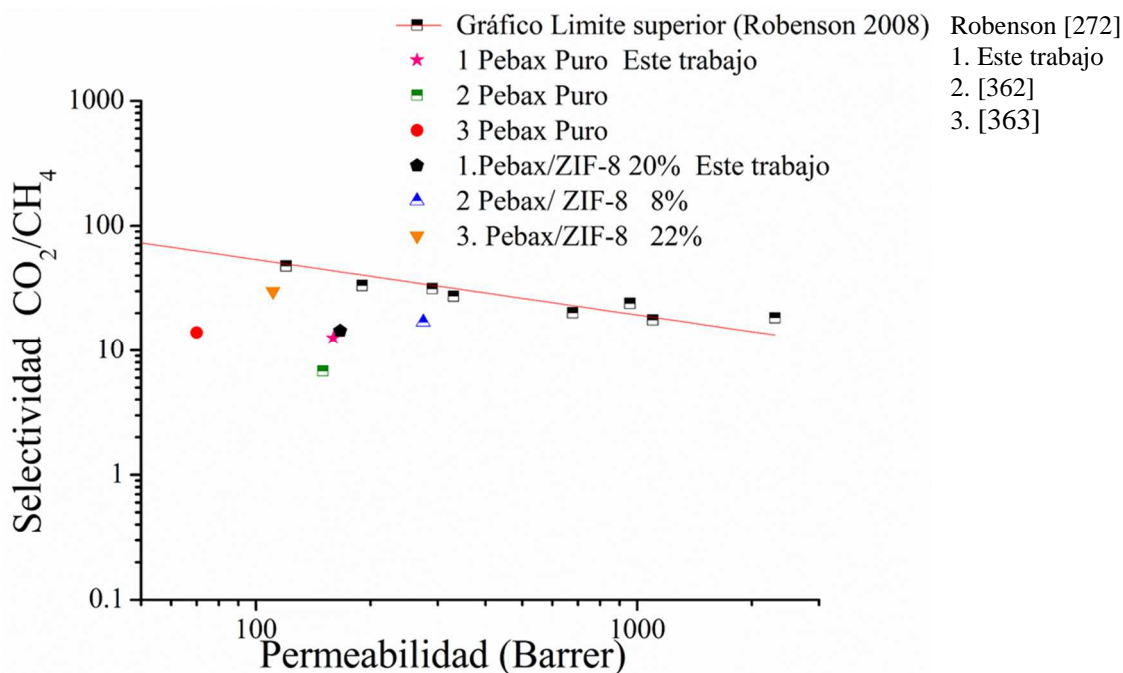




**Figura A.13.** Comparación del rendimiento de separación de gases de membranas tipo MMM vs trabajos previos en forma de histograma: (A) 1. Matrimid<sup>®</sup> puro y Matrimid<sup>®</sup>/ZIF-8 20% (este trabajo), 2. Matrimid<sup>®</sup> puro y Matrimid<sup>®</sup>/ZIF-8 20% [360], 3. Matrimid<sup>®</sup> puro y Matrimid<sup>®</sup>/ZIF-8 % 20% [361]; (B) 1. Pebax<sup>®</sup> 1657 puro y Pebax<sup>®</sup> 1657/ZIF-8 20% (este trabajo), 2. Pebax puro y Pebax<sup>®</sup> 1657 /ZIF-8 8% [362], 3. Pebax<sup>®</sup> 1657 puro y Pebax<sup>®</sup> 1657 /ZIF-7 22% [363]; (C) 1. PSF puro y PSF/ZIF-8 20% (este trabajo), 2. PSF puro y PSF/ZIF-8 24% [364], 3. PSF puro y PSF/ZIF-8 16% [294].

Los rendimientos de separación de gases de la membrana Pebax<sup>®</sup> 1657 pura y la de Pebax<sup>®</sup> 1657/ZIF-8 se representaron en un gráfico de selectividad-permeabilidad en escala logarítmica (**Figura A.14.**), en Barrer, tal y como lo hizo Robeson [365]. El límite superior

de Robeson, revisado en 2008 [272], se estableció a partir de los datos de permeabilidad de componentes puros de membranas densas. Según se muestra en esta figura, Pebax<sup>®</sup> 1657 pura y la Pebax<sup>®</sup> 1657 /ZIF-8 preparadas en este trabajo sin campo eléctrico están dentro del caso 3, aun con *buena adhesión interfacial polímero-relleno* (de acuerdo al apartado 2.4.6.3.4) y estarían dentro de la no idealidad por presentar una capa de rigidez/adsorción de polímero alrededor del material, al igual que los valores de la bibliografía reportados para MMM ZIF-8/Pebax<sup>®</sup> 1657.



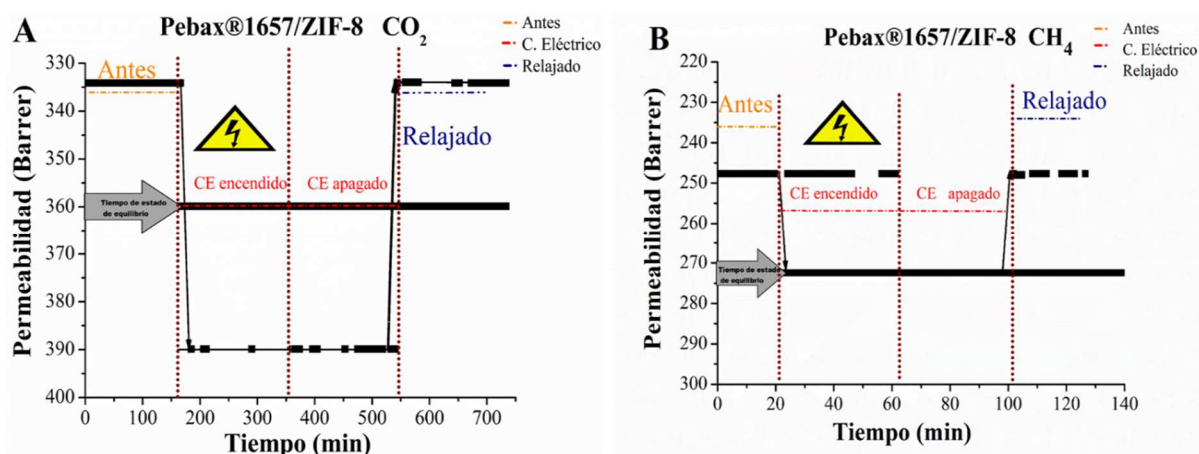
**Figura A.14.** Comparación del rendimiento de separación de gases de Pebax<sup>®</sup> 1657 puro y las diferentes MMM Pebax<sup>®</sup> 1657 sin campo eléctrico sobre el gráfico del límite superior de Robeson. 2008 [272].

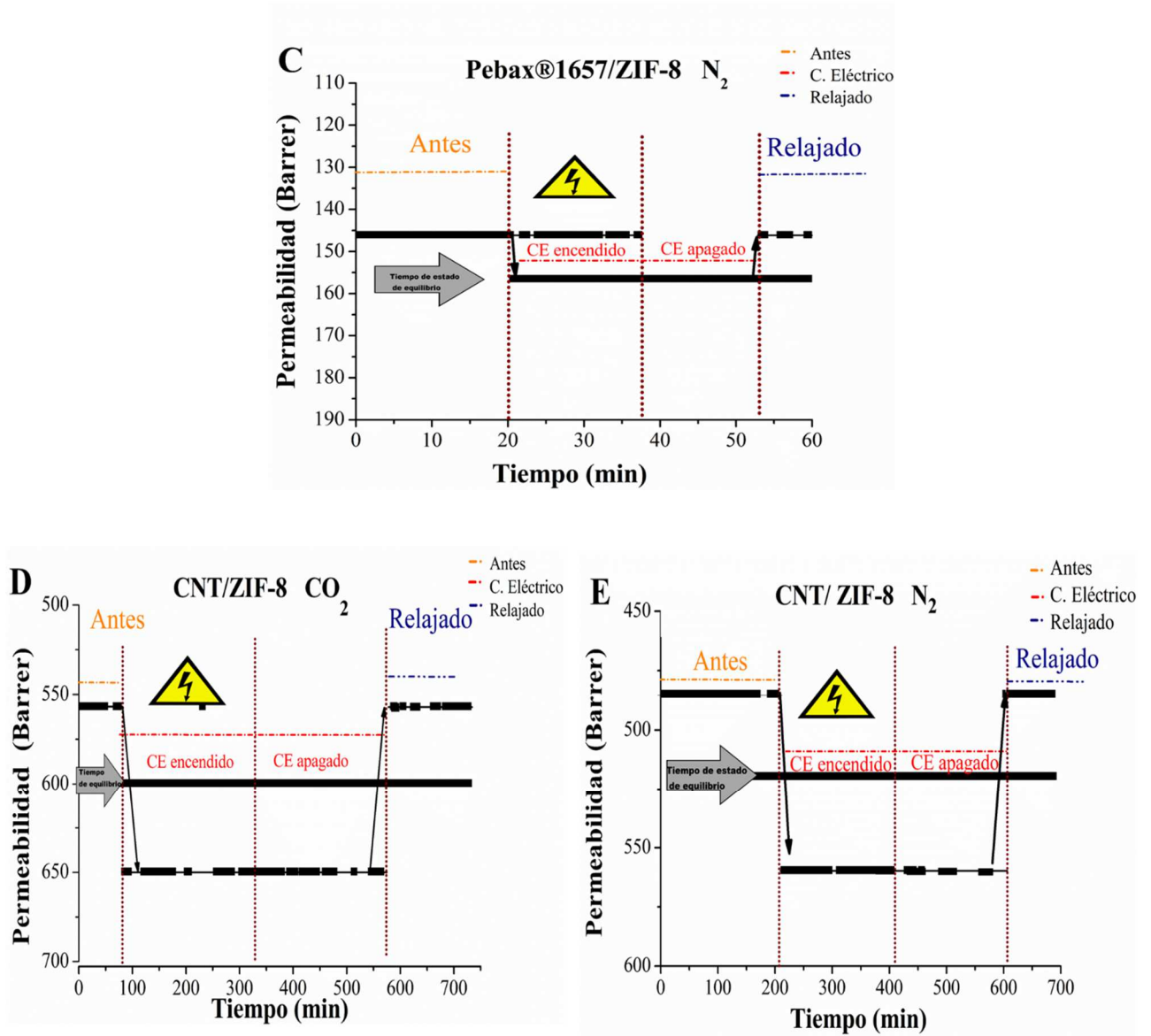
Continuando con el estudio, esta vez se aplica un campo eléctrico de 35 V/mm a 35° C en el módulo plástico. Se prueban las mejores MMMs obtenidas en el proceso anterior Pebax<sup>®</sup> 1657/ZIF-8, para permear los gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> individualmente. Además, se experimentan en las nuevas membranas prensadas CNT/ZIF-8 para gases CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, se obvia el gas CH<sub>4</sub> por precaución (ver **Figura A.15.**). En esta Figura se muestra de manera general la influencia antes, durante y después de aplicar el campo eléctrico. En las Figuras A.15. (A, B y C) y la Figura A.16. (B) de las membranas Pebax<sup>®</sup> 1657/ZIF-8 se observa que durante la aplicación del campo eléctrico las permeabilidades aumentan con respecto a la permeabilidad inicial: (6,4 %), (8,8 %) y (7,3 %) para los gases N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> durante 170, 20 y 22 min respectivamente, el campo eléctrico cesa las permeabilidades permanecen constantes durante ese mismo período de tiempo aproximadamente después del cual, se produce la relajación y las permeabilidades retornan a su permeabilidad inicial. En la Figura



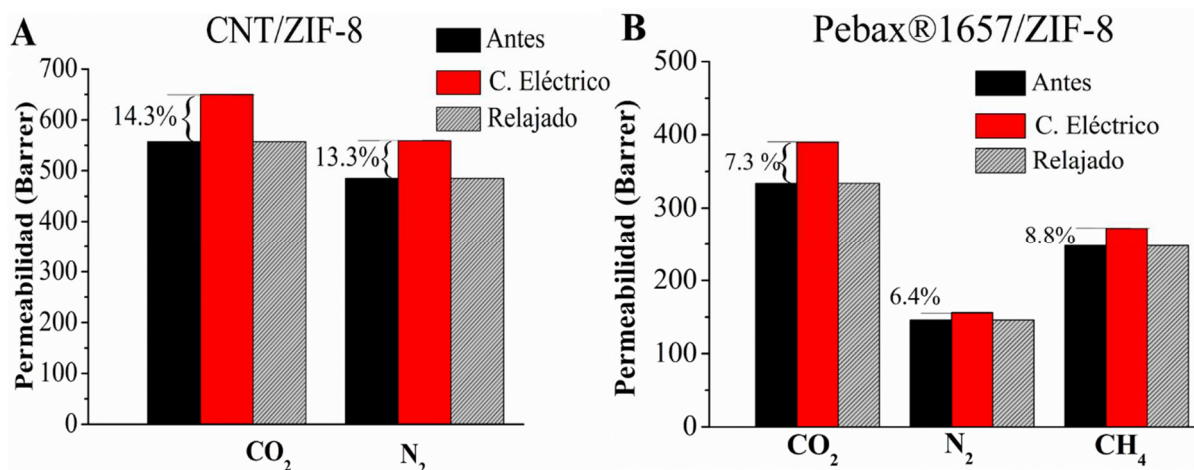
A.15 (D) y (E) y la **Figura A.16 (A)** de las membranas CNT/ZIF-8 se observa el mismo comportamiento anterior, pero las permeabilidades aumentan en mayor porcentaje al aplicar el campo eléctrico, un 13,3 y 14,3% para los gases  $N_2$  y  $CO_2$  durante 250 y 200 min, respectivamente. Una vez que el campo eléctrico se detiene, de la misma manera, las permeabilidades permanecen constantes durante ese mismo período de tiempo aproximadamente, después del cual, se produce la relajación y las permeabilidades retornan a su permeabilidad inicial. Los tiempos de relajación en estas membranas se vuelven más largos. Esto podría deberse a la introducción de CNT. Este fenómeno cíclico de los dos tipos de membranas estudiadas se puede observar mejor en la **Figura A.17**.

Este comportamiento analizado demuestra que el transporte de gas a través de las membranas con estructuras metal-orgánicas (MOF) se ve afectado por la aplicación de un campo eléctrico externo. La modificación de la permeabilidad del gas estaría relacionada con la transformación estructural de los compuestos zeolíticos de tipo imidazolato en polimorfos con redes más rígidas [311]. Estudios previos revelaron resonancias de baja frecuencia de ZIF-8 atribuidas a la flexibilidad de la red y al movimiento del enlazador [366].

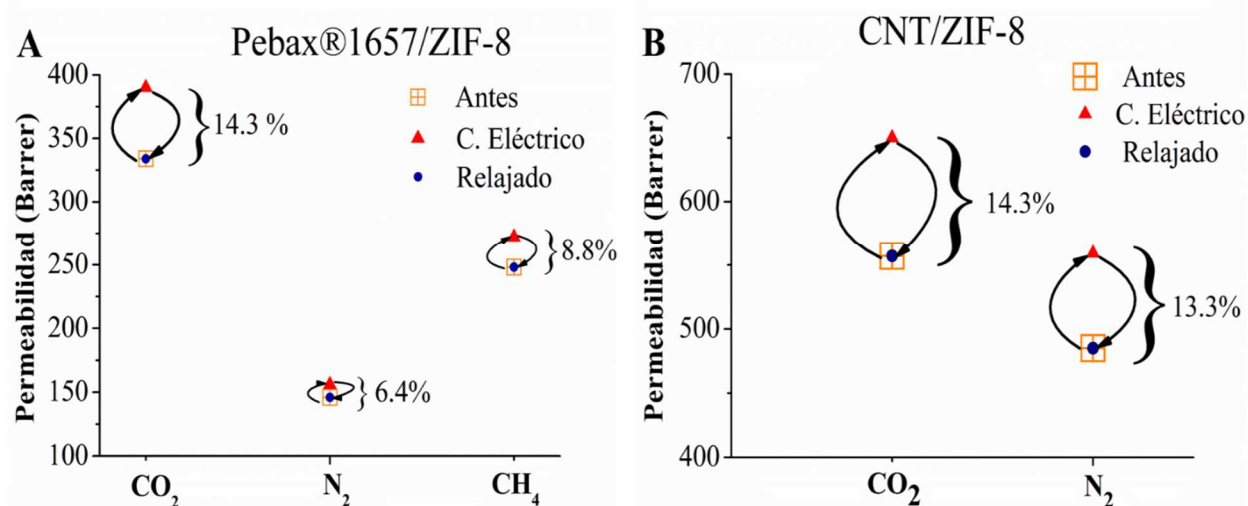




**Figura A.15.** Demostración de la conmutación in situ de los gases individuales en una gráfica de permeabilidad vs tiempo para las membranas: (A) Pebax® 1657/ZIF-8 CO<sub>2</sub>, (B) Pebax® 1657/ZIF-8 CH<sub>4</sub>, (C) Pebax® 1657/ZIF-8 N<sub>2</sub>, (D) CNT/ZIF-8 CO<sub>2</sub>, (E) CNT/ZIF-8 N<sub>2</sub>.



**Figura A.16.** Permeabilidades de un solo gas medidas in situ para N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> antes de aplicar un campo E, tras la aplicación de un campo E, y después de la relajación en membranas: (A) Pebax® 1657 /ZIF-8, (B) CNT/ZIF-8.

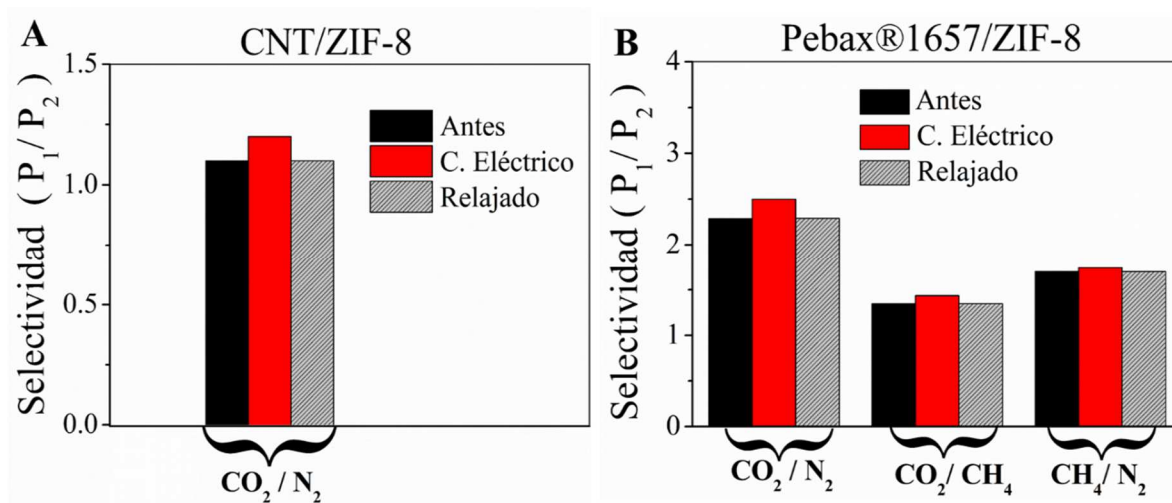


**Figura A.17.** Comportamiento cíclico de permeabilidades de un solo gas medidas in situ para N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> antes de aplicar un campo E, tras la aplicación de un campo E, y después de la relajación en membranas: (A) Pebax® 1657 /ZIF-8, (B) CNT/ZIF-8.

Por otro lado, si analizamos las permeabilidades individuales por tipo de gas de las membranas en estudio se puede observar lo siguiente. En la **Figura A.16. (A)** la membrana prensada CNT/ZIF-8 con aplicación de campo eléctrico muestra valores de 650 y 559 barrer para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, respectivamente. En la **Figura A.16. (B)** la MMM de Pebax® 1657/ZIF-8, muestra permeabilidades con aplicación de campo eléctrico de 390, 272 y 156 Barrer para CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> respectivamente. Esta mayor permeabilidad en las membranas CNT/ZIF-8

sobre la MMM/ZIF-8 es debido a su diferente estructura, y a la respuesta dieléctrica universal que aumenta en los compuestos. Dado que los CNT son buenos materiales conductores mientras que ZIF-8 es aislante. Analizando por gases, la mayor permeabilidad corresponde al CO<sub>2</sub> lo que resulta comprensible por su menor diámetro molecular en combinación con su mayor solubilidad debido a su alto momento cuadrupolar (4,30 D Å para CO<sub>2</sub> frente a 0,02 D Å para CH<sub>4</sub>), lo que permite fuertes interacciones específicas por ejemplo, con los grupos de poliéter polar en el Pebax [339]. El CH<sub>4</sub> es marginalmente más permeable que el N<sub>2</sub> lo cual se justifica por las diferencias en sus pesos moleculares que favorecen al metano, sobre todo para las membranas con selectividades en torno a los valores de Knudsen.

Finalmente, la Figura A.18. muestra las selectividades ideales (cociente de las permeabilidades ideales  $P_1 / P_2$ ) de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> para las membranas en estudio antes, durante y después de aplicado el campo eléctrico. En la figura A.18 (A) se observa para la membrana CNT/ZIF-8 una selectividad de (1,2) para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La figura A.18 (B) muestra, para la MMMs de Pebax® 1657/ZIF-8 selectividades de (2,5), (1,4), y (1,7) para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, respectivamente. Las selectividades resultantes fueron bajas. Esto ocurrió posiblemente debido a ajustes propios del módulo eléctrico al momento de la medición del gas. Sin embargo, cabe destacar que hubo un incremento mínimo del porcentaje de selectividad durante la aplicación el campo eléctrico.



**Figura A.18.** Selectividades ideales de mezclas de gases antes de aplicar un campo  $E$ , tras la aplicación de un campo  $E$ , y después de la relajación en membranas: (A) Pebax® 1657 /ZIF-8, (B) CNT/ZIF-8.

#### **A.4. Conclusiones**

Las MMM de PSF, Pebax® 1657, Matrimid® con 20% de ZIF-8 han demostrado tener mayores permeabilidades de CO<sub>2</sub> que las correspondientes membranas de polímero puro, y con selectividades similares, llegando hasta una selectividad de 14 para la membrana Pebax® 1657/ZIF-8. Esto sugiere una buena compatibilidad entre las cadenas poliméricas y las partículas del ZIF.

Se han preparado, además, membranas prensadas CNT/ZIF-8 con 7% de CNT que pueden emplearse para la separación de gases, mostrando una alta permeabilidad de CO<sub>2</sub> de hasta 650 Barrer durante la aplicación del campo eléctrico. Se ha estudiado el efecto de un campo eléctrico externo en las permeabilidades de tales membranas, lo que no hubiera sido posible sin su buena resistencia mecánica, térmica y química. Las membranas CNT/ZIF-8, tienen una mayor permeabilidad posiblemente por a la porosidad de los canales interiores de los nanotubos presentes.

Respecto al transporte de gases a través de las membranas con aplicación de un campo eléctrico, se han conseguido unas leves mejoras que pueden ser debidas a una transformación estructural del compuesto zeolítico de tipo imidazolato en polimorfos con redes más rígidas, como otros autores han reportado. En cualquier caso, estos resultados son preliminares, de modo que estos fenómenos debían estudiarse con mayor profundidad para obtener de ellos el control de las propiedades de transporte de las membranas basadas en MOF.

# Anexo B

## Bibliografía



## B.1 - Bibliografía

- [1] L.J. Murray, M. Dincă, J.R. Long, Hydrogen storage in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1294-1314.
- [2] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, Metal–Organic Frameworks for Separations, *Chemical reviews*, 112 (2012) 869-932.
- [3] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chemical reviews*, 112 (2012) 1105-1125.
- [4] J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, Metal–organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1450-1459.
- [5] J. An, S.J. Geib, N.L. Rosi, Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc–Adeninate Metal–Organic Framework, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 8376-8377.
- [6] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F.X. Llabrés i Xamena, H. Garcia, Semiconductor Behavior of a Metal–Organic Framework (MOF), *Chemistry – A European Journal*, 13 (2007) 5106-5112.
- [7] J.M. Taylor, K.W. Dawson, G.K.H. Shimizu, A Water-Stable Metal–Organic Framework with Highly Acidic Pores for Proton-Conducting Applications, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 1193-1196.
- [8] S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Tellez, J. Coronas, A.G. Livingston, High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal–Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 15201-15208.
- [9] A. Betard, R.A. Fischer, Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications, *Chemical reviews*, 112 (2012) 1055-1083.
- [10] L. Heinke, M. Tu, S. Wannapaiboon, R.A. Fischer, C. Wöll, Surface-mounted metal–organic frameworks for applications in sensing and separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 216 (2015) 200-215.
- [11] R. Castro-Muñoz, K.V. Agrawal, J. Coronas, Ultrathin permselective membranes: the latent way for efficient gas separation, *RSC Advances*, 10 (2020) 12653-12670.
- [12] R.M. White, A Sensor Classification Scheme, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 34 (1987) 124-126.
- [13] J.W. Grate, Acoustic Wave Microsensor Arrays for Vapor Sensing, *Chemical reviews*, 100 (2000) 2627-2648.
- [14] K.M. Goeders, J.S. Colton, L.A. Bottomley, Microcantilevers: Sensing Chemical Interactions via Mechanical Motion, *Chemical reviews*, 108 (2008) 522-542.
- [15] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 4638-4663.
- [16] D. Nagaraju, D.G. Bhagat, R. Banerjee, U.K. Kharul, In situ growth of metal-organic frameworks on a porous ultrafiltration membrane for gas separation, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 8828-8835.
- [17] J. Campbell, G. Szekely, R.P. Davies, D.C. Braddock, A.G. Livingston, Fabrication of hybrid polymer/metal organic framework membranes: mixed matrix membranes versus in situ growth, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 9260-9271.
- [18] L. Dumée, L. He, M. Hill, B. Zhu, M. Duke, J. Schütz, F. She, H. Wang, S. Gray, P. Hodgson, Seeded growth of ZIF-8 on the surface of carbon nanotubes towards self-supporting gas separation membranes, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 9208-9214.
- [19] X.L. Dong, Y.S. Lin, Synthesis of an organophilic ZIF-71 membrane for pervaporation solvent separation, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 1196-1198.
- [20] H.T. Kwon, H.-K. Jeong, In situ synthesis of thin zeolitic–imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 10763-10768.
- [21] Y. Li, L.H. Wee, A. Volodin, J.A. Martens, I.F. Vankelecom, Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 918-920.
- [22] K. Huang, Q. Li, G. Liu, J. Shen, K. Guan, W. Jin, A ZIF-71 hollow fiber membrane fabricated

- by contra-diffusion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 16157-16160.
- [23] H. Fan, Q. Shi, H. Yan, S. Ji, J. Dong, G. Zhang, Simultaneous Spray Self-Assembly of Highly Loaded ZIF-8-PDMS Nanohybrid Membranes Exhibiting Exceptionally High Biobutanol-Permselective Pervaporation, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 5578-5582.
- [24] R. Zhang, S. Ji, N. Wang, L. Wang, G. Zhang, J.R. Li, Coordination-driven in situ self-assembly strategy for the preparation of metal-organic framework hybrid membranes, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 9775-9779.
- [25] X. Zhang, Y. Liu, L. Kong, H. Liu, J. Qiu, W. Han, L.-T. Weng, K.L. Yeung, W. Zhu, A simple and scalable method for preparing low-defect ZIF-8 tubular membranes, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 10635-10638.
- [26] J. Benito, S. Sorribas, I. Lucas, J. Coronas, I. Gascon, Langmuir-Blodgett Films of the Metal-Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 16486-16492.
- [27] V. Chernikova, O. Shekhah, M. Eddaoudi, Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 20459-20464.
- [28] R.W. Baker, Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 1393-1411.
- [29] J. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. Bergin, P. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. de, RJ Smith, IV Shvets, SK Arora, G. Stanton, HY Kim, K. Lee, GT Kim, GS Duesberg, T. Hallam, JJ Boland, JJ Wang, JF Donegan, JC Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, RJ Nicholls, JM Perkins, EM Grieveson, K. Theuwissen, DW McComb, PD Nellist and V. Nicolosi, *Science*, 331 (2011) 568-571.
- [30] C.H. Hendon, A.J. Rieth, M.D. Korzyński, M. Dincă, Grand Challenges and Future Opportunities for Metal-Organic Frameworks, *ACS Central Science*, 3 (2017) 554-563.
- [31] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, 2003.
- [32] M. Moshoeshe, M.S. Nadiye-Tabbiruka, V. Obuseng, A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites, *Am. J. Mater. Sci*, 7 (2017) 196-221.
- [33] M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature*, 417 (2002) 813.
- [34] M.L. Foo, R. Matsuda, S. Kitagawa, Functional Hybrid Porous Coordination Polymers, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 310-322.
- [35] J. Bailar Jr, *Coordination polymers*, Interscience: New York, 1 (1964) 1-25.
- [36] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004) 3-14.
- [37] G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 191-214.
- [38] H.-C.J. Zhou, S. Kitagawa, Metal-Organic Frameworks (MOFs), *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5415-5418.
- [39] E. Sharmin, F. Zafar, Introductory chapter: metal organic frameworks (MOFs), in: *Metal-Organic Frameworks*, IntechOpen, 2016.
- [40] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, Industrial applications of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1284-1293.
- [41] B.F. Hoskins, R. Robson, Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, *Journal of the American Chemical Society*, 111 (1989) 5962-5964.
- [42] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature*, 378 (1995) 703.
- [43] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402 (1999) 276.
- [44] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M<sub>2</sub>(4, 4'-bpy)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O]}<sub>n</sub> (M = Co, Ni, Zn), *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (1997) 1725-1727.

- [45] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science*, 295 (2002) 469-472.
- [46] W.H. Baur, Crystal Structures I. Patterns and Symmetry. Von M. O'Keeffe und B. G. Hyde. Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 1996. 453 S., geb. 36.00 \$.- ISBN 0-939950-40-5, Angewandte Chemie, 109 (1997) 1056-1057.
- [47] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, *Science*, 283 (1999) 1148-1150.
- [48] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science*, 341 (2013) 1230444.
- [49] S. Biswas, S. Couck, M. Grzywa, J.F. Denayer, D. Volkmer, P. Van Der Voort, Vanadium Analogues of Nonfunctionalized and Amino-Functionalized MOFs with MIL-101 Topology-Synthesis, Characterization, and Gas Sorption Properties, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012 (2012) 2481-2486.
- [50] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>}·{HO<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H}<sub>x</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>y</sub>, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 13519-13526.
- [51] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Férey, Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO<sub>2</sub> Adsorption, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 8487-8491.
- [52] Y.-K. Seo, G. Hundal, I.T. Jang, Y.K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> from Cu(II)-trimesate mixture, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 (2009) 331-337.
- [53] Q. Xu, Nanoporous materials: synthesis and applications, CRC press, 2013.
- [54] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores, *Chem. Commun.*, (2007) 2820-2822.
- [55] A. Fateeva, P. Horcajada, T. Devic, C. Serre, J. Marrot, J.M. Grenèche, M. Morcrette, J.M. Tarascon, G. Maurin, G. Férey, Synthesis, Structure, Characterization, and Redox Properties of the Porous MIL-68 (Fe) Solid, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010 (2010) 3789-3794.
- [56] A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Exceptional H<sub>2</sub> Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 3494-3495.
- [57] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P.S. Wheatley, R.E. Morris, A. Zecchina, Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 2676-2685.
- [58] B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn, Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential, *Microporous and Mesoporous Materials*, 166 (2013) 67-78.
- [59] Y. Mao, W. Cao, J. Li, Y. Liu, Y. Ying, L. Sun, X. Peng, Enhanced gas separation through well-intergrown MOF membranes: seed morphology and crystal growth effects, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 11711-11716.
- [60] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 1304-1315.
- [61] S.T. Meek, J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials, *Advanced Materials*, 23 (2011) 249-267.
- [62] C. McKinsty, E.J. Cussen, A.J. Fletcher, S.V. Patwardhan, J. Sefcik, Effect of Synthesis Conditions on Formation Pathways of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals, *Crystal Growth & Design*, 13 (2013) 5481-5486.
- [63] K.K. Tanabe, Z. Wang, S.M. Cohen, Systematic functionalization of a metal-

organic framework via a postsynthetic modification approach, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 8508-8517.

[64] F. Cacho-Bailo, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, C. Téllez, J. Coronas, Sequential amine functionalization inducing structural transition in an aldehyde-containing zeolitic imidazolate framework: application to gas separation membranes, *CrystEngComm*, 19 (2017) 1545-1554.

[65] S. Kitagawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, Pore surface engineering of microporous coordination polymers, *Chem. Commun.*, (2006) 701-707.

[66] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, Functional Porous Coordination Polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 2334-2375.

[67] B. Xiao, K.M. Thomas, Adsorption of Aqueous Metal Ions on Oxygen and Nitrogen Functionalized Nanoporous Activated Carbons, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 21 (2005) 3892-3902.

[68] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey, R.I. Walton, Structural Effects of Solvents on the Breathing of Metal–Organic Frameworks: An In Situ Diffraction Study, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 4100-4105.

[69] A. Boutin, S. Couck, F.-X. Coudert, P. Serra-Crespo, J. Gascon, F. Kapteijn, A.H. Fuchs, J.F.M. Denayer, Thermodynamic analysis of the breathing of amino-functionalized MIL-53(Al) upon CO<sub>2</sub> adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 140 (2011) 108-113.

[70] D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T.C. Kobayashi, M. Takata, S. Kitagawa, Kinetic Gate-Opening Process in a Flexible Porous Coordination Polymer, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 3914-3918.

[71] F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of porous solids*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.

[72] M. Shah, M.C. McCarthy, S. Sachdeva, A.K. Lee, H.-K. Jeong, Current status of metal–organic framework membranes for gas separations: promises and challenges, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 2179-2199.

[73] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks, *Science*, 329 (2010) 424-428.

[74] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, D. Materials, G. Discovery, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature*, 427 (2004) 523-527.

[75] H. Furukawa, Y.B. Go, N. Ko, Y.K. Park, F.J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Isoreticular expansion of metal–organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals, *Inorganic chemistry*, 50 (2011) 9147-9152.

[76] H. Deng, S. Grunder, K.E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A.C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, Large-pore apertures in a series of metal–organic frameworks, *science*, 336 (2012) 1018-1023.

[77] H. Deng, C.J. Doonan, H. Furukawa, R.B. Ferreira, J. Towner, C.B. Knobler, B. Wang, O.M. Yaghi, Multiple functional groups of varying ratios in metal–organic frameworks, *Science*, 327 (2010) 846-850.

[78] B. Yilmaz, N. Trukhan, U. MÜLLER, Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks, *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (2012) 3-10.

[79] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration, *Chemistry – A European Journal*, 10 (2004) 1373-1382.

[80] N.L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 1504-1518.

[81] B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Téllez, J. Coronas, Insight into the crystal synthesis, activation and application of ZIF-20, *RSC Advances*, 1 (2011) 917-922.

[82] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc(II)

Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies, *Angewandte Chemie*, 118 (2006) 1587-1589.

[83] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (2006) 10186-10191.

[84] H. Hayashi, A.P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Zeolite A imidazolate frameworks, *Nature materials*, 6 (2007) 501.

[85] M. Gustafsson, X. Zou, Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers, *Journal of Porous Materials*, 20 (2013) 55-63.

[86] M. McCarthy, Development of Metal-Organic Framework Thin Films and Membranes for Low-Energy Gas Separation, in, 2011.

[87] G. Perot, M. Guisnet, Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry, *Journal of Molecular Catalysis*, 61 (1990) 173-196.

[88] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 16811-16831.

[89] M. Eddaoudi, D.F. Sava, J.F. Eubank, K. Adil, V. Guillermin, Zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 228-249.

[90] S. Bureekaew, S. Shimomura, S. Kitagawa, Chemistry and application of flexible porous coordination polymers, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (2008) 014108.

[91] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Accounts of Chemical Research*, 43 (2010) 58-67.

[92] J. Yao, H. Wang, Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 4470-4493.

[93] N.T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, H.T. Nguyen, K.E. Cordova, O.M. Yaghi, Selective capture of carbon dioxide under humid conditions by hydrophobic chabazite-type zeolitic imidazolate frameworks, *Angewandte*

*Chemie* (International ed. in English), 53 (2014) 10645-10648.

[94] F. Cacho-Bailo, I. Matito-Martos, J. Perez-Carbajo, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, V. Sebastián, S. Calero, C. Téllez, J. Coronas, On the molecular mechanisms for the H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation performance of zeolite imidazolate framework two-layered membranes, *Chemical science*, 8 (2017) 325-333.

[95] J. Sánchez-Laínez, A. Veiga, B. Zornoza, S.R. Balestra, S. Hamad, A.R. Ruiz-Salvador, S. Calero, C. Téllez, J. Coronas, Tuning the separation properties of zeolitic imidazolate framework core-shell structures via post-synthetic modification, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 25601-25608.

[96] A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro, Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker, *Angewandte Chemie*, 122 (2010) 5078-5081.

[97] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture, *Science*, 319 (2008) 939-943.

[98] W. Morris, N. He, K.G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I.N. Daniels, Y.A. Houndonougbo, M. Asta, O.M. Yaghi, B.B. Laird, A Combined Experimental-Computational Study on the Effect of Topology on Carbon Dioxide Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 24084-24090.

[99] W. Morris, B. Leung, H. Furukawa, O.K. Yaghi, N. He, H. Hayashi, Y. Houndonougbo, M. Asta, B.B. Laird, O.M. Yaghi, A Combined Experimental-Computational Investigation of Carbon Dioxide Capture in a Series of Isostructural Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 11006-11008.

[100] K.M. Bhin, J. Tharun, K.R. Roshan, D.-W. Kim, Y. Chung, D.-W. Park, Catalytic performance of zeolitic imidazolate framework ZIF-95 for the solventless synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 17 (2017) 112-118.

[101] S. Bhattacharjee, M.-S. Jang, H.-J. Kwon, W.-S. Ahn, Zeolitic imidazolate frameworks: Synthesis, functionalization, and

catalytic/adsorption applications, *Catalysis Surveys from Asia*, 18 (2014) 101-127.

[102] L. Sarango, L. Paseta, M. Navarro, B. Zornoza, J. Coronas, Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 59 (2018) 8-16.

[103] P. Zhao, G.I. Lampronti, G.O. Lloyd, M.T. Wharmby, S. Facq, A.K. Cheetham, S.A.T. Redfern, Phase Transitions in Zeolitic Imidazolate Framework 7: The Importance of Framework Flexibility and Guest-Induced Instability, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 1767-1769.

[104] P. Krokidas, M. Castier, S. Moncho, D.N. Sredojevic, E.N. Brothers, H.T. Kwon, H.-K. Jeong, J.S. Lee, I.G. Economou, ZIF-67 Framework: A Promising New Candidate for Propylene/Propane Separation. Experimental Data and Molecular Simulations, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 8116-8124.

[105] W. Morris, C.J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi, Crystals as molecules: postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 12626-12627.

[106] A.M. Marti, M. Van, K.J. Balkus, Tuning the crystal size and morphology of the substituted imidazole material, SIM-1, *Journal of Porous Materials*, 21 (2014) 889-902.

[107] S. Aguado, C.H. Nicolas, V. Moizan-Basle, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards CO<sub>2</sub>, *New Journal of Chemistry*, 35 (2011) 41-44.

[108] S. Aguado, J. Canivet, Y. Schuurman, D. Farrusseng, Tuning the activity by controlling the wettability of MOF eggshell catalysts: A quantitative structure–activity study, *Journal of Catalysis*, 284 (2011) 207-214.

[109] A. Huang, J. Caro, Covalent Post-Functionalization of Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane for Enhanced Hydrogen Selectivity, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 4979-4982.

[110] J.A. Thompson, J.T. Vaughn, N.A. Brunelli, W.J. Koros, C.W. Jones, S. Nair, Mixed-linker zeolitic imidazolate framework mixed-matrix membranes for aggressive CO<sub>2</sub> separation

from natural gas, *Microporous and Mesoporous Materials*, 192 (2014) 43-51.

[111] J.A. Thompson, C.R. Blad, N.A. Brunelli, M.E. Lydon, R.P. Lively, C.W. Jones, S. Nair, Hybrid zeolitic imidazolate frameworks: controlling framework porosity and functionality by mixed-linker synthesis, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 1930-1936.

[112] C. Zhang, Y. Xiao, D. Liu, Q. Yang, C. Zhong, A hybrid zeolitic imidazolate framework membrane by mixed-linker synthesis for efficient CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 600-602.

[113] J. Sánchez-Laínez, B. Zornoza, A.F. Orsi, M.M. Łozińska, D.M. Dawson, S.E. Ashbrook, S.M. Francis, P.A. Wright, V. Benoit, P.L. Llewellyn, Synthesis of ZIF-93/11 hybrid nanoparticles via post-synthetic modification of ZIF-93 and their use for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation, *Chemistry-A European Journal*, (2018).

[114] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363 (1993) 603-605.

[115] D. Bethune, C. Kiang, M. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363 (1993) 605.

[116] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.

[117] M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon*, 44 (2006) 1621-1623.

[118] V.N. Popov, P. Lambin, Vibrational and related properties of carbon nanotubes, in: *Carbon Nanotubes*, Springer, 2006, pp. 69-88.

[119] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Physics of carbon nanotubes, *Carbon*, 33 (1995) 883-891.

[120] A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 1853-1859.

[121] A. Krishnan, E. Dujardin, T. Ebbesen, P. Yianilos, M. Treacy, Young's modulus of single-walled nanotubes, *Physical review B*, 58 (1998) 14013.

[122] B.I. Yakobson, C. Brabec, J. Bernholc, Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response, *Physical review letters*, 76 (1996) 2511.



- [123] H.-S.P. Wong, D. Akinwande, Carbon nanotube and graphene device physics, Cambridge University Press, 2011.
- [124] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials as chemical sensors, *Chemical reviews*, 112 (2011) 1105-1125.
- [125] M. Dinca, J.R. Long, Strong H<sub>2</sub> binding and selective gas adsorption within the microporous coordination solid Mg<sub>3</sub> (O<sub>2</sub>C-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 9376-9377.
- [126] T. Yang, T.-S. Chung, Room-temperature synthesis of ZIF-90 nanocrystals and the derived nano-composite membranes for hydrogen separation, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 6081-6090.
- [127] X.C. Huang, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc (II) imidazoles with unusual zeolitic topologies, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 1557-1559.
- [128] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering, *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 2130-2141.
- [129] A.F. Gross, E. Sherman, J.J. Vajo, Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks, *Dalton transactions*, 41 (2012) 5458-5460.
- [130] J. Yao, M. He, K. Wang, R. Chen, Z. Zhong, H. Wang, High-yield synthesis of zeolitic imidazolate frameworks from stoichiometric metal and ligand precursor aqueous solutions at room temperature, *CrystEngComm*, 15 (2013) 3601-3606.
- [131] B. Chen, F. Bai, Y. Zhu, Y. Xia, A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursors via aqueous ammonia modulation at room temperature, *Microporous and mesoporous materials*, 193 (2014) 7-14.
- [132] G.A. Martins, P.J. Byrne, P. Allan, S.J. Teat, A.M. Slawin, Y. Li, R.E. Morris, The use of ionic liquids in the synthesis of zinc imidazolate frameworks, *Dalton transactions*, 39 (2010) 1758-1762.
- [133] C. Liu, F. Sun, S. Zhou, Y. Tian, G. Zhu, Facile synthesis of ZIF-8 nanocrystals in eutectic mixture, *CrystEngComm*, 14 (2012) 8365-8367.
- [134] E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris, Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues, *Nature*, 430 (2004) 1012-1016.
- [135] L. Yang, H. Lu, Microwave-assisted ionothermal synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework-8, *Chinese Journal of Chemistry*, 30 (2012) 1040-1044.
- [136] W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, Sonochemical synthesis of MOF-5, *Chem. Commun.*, (2008) 6336-6338.
- [137] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, Sonochemical hot spot, *Journal of the American Chemical Society*, 108 (1986) 5641-5642.
- [138] L. González, Síntesis sonoquímica de TiO<sub>2</sub> y estudio de sus propiedades optoelectrónicas, Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, (2009).
- [139] B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Tellez, J. Coronas, Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20), *CrystEngComm*, 14 (2012) 3103-3107.
- [140] Y.-R. Lee, J. Kim, W.-S. Ahn, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30 (2013) 1667-1680.
- [141] Q. Shi, Z. Chen, Z. Song, J. Li, J. Dong, Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors, *Angewandte Chemie*, 123 (2011) 698-701.
- [142] M. García-Palacín, J.I. Martínez, L. Paseta, A. Deacon, T. Johnson, M. Malankowska, C. Téllez, J.n. Coronas, Sized-Controlled ZIF-8 Nanoparticle Synthesis from Recycled Mother Liquors: Environmental Impact Assessment, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 2973-2980.
- [143] M.J. Cliffe, C. Mottillo, R.S. Stein, D.-K. Bučar, T. Friščić, Accelerated aging: a low energy, solvent-free alternative to solvothermal and mechanochemical synthesis

of metal–organic materials, *Chemical science*, 3 (2012) 2495-2500.

[144] J. Fernández-Bertrán, M. Hernández, E. Reguera, H. Yee-Madeira, J. Rodriguez, A. Paneque, J. Llopiz, Characterization of mechanochemically synthesized imidazoles of Ag<sup>+</sup> 1, Zn<sup>2+</sup> 2, Cd<sup>2+</sup> 2, and Hg<sup>2+</sup> 2: Solid state reactivity of nd10 cations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 1612-1617.

[145] P.J. Beldon, L. Fábán, R.S. Stein, A. Thirumurugan, A.K. Cheetham, T. Friščić, Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry, *Angewandte Chemie*, 122 (2010) 9834-9837.

[146] T. Friščić, S.L. Childs, S.A. Rizvi, W. Jones, The role of solvent in mechanochemical and sonochemical cocrystal formation: a solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome, *CrystEngComm*, 11 (2009) 418-426.

[147] D. Braga, M. Curzi, A. Johansson, M. Polito, K. Rubini, F. Grepioni, Simple and quantitative mechanochemical preparation of a porous crystalline material based on a 1D coordination network for uptake of small molecules, *Angewandte Chemie*, 118 (2006) 148-152.

[148] T. Friščić, D.G. Reid, I. Halasz, R.S. Stein, R.E. Dinnebier, M.J. Duer, Ion- and liquid-assisted grinding: improved mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating, *Angewandte Chemie*, 122 (2010) 724-727.

[149] Y.E. Jad, G.A. Acosta, T. Govender, H.G. Kruger, A. El-Faham, B.G. de la Torre, F. Albericio, Green solid-phase peptide synthesis 2. 2-Methyltetrahydrofuran and ethyl acetate for solid-phase peptide synthesis under green conditions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 6809-6814.

[150] W. Xuan, C. Zhu, Y. Liu, Y. Cui, Mesoporous metal–organic framework materials, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 1677-1695.

[151] A.P. Nelson, O.K. Farha, K.L. Mulfort, J.T. Hupp, Supercritical processing as a route to high internal surface areas and permanent microporosity in metal–organic framework materials, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2008) 458-460.

[152] L. Ma, A. Jin, Z. Xie, W. Lin, Freeze drying significantly increases permanent porosity and

hydrogen uptake in 4, 4-connected metal–organic frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 9905-9908.

[153] G. Lu, J.T. Hupp, Metal–organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based Fabry–Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 7832-7833.

[154] O. Shekhah, M. Eddaoudi, The liquid phase epitaxy method for the construction of oriented ZIF-8 thin films with controlled growth on functionalized surfaces, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 10079-10081.

[155] I. Stassen, M. Styles, G. Greci, Hans V. Gorp, W. Vanderlinden, Steven D. Feyter, P. Falcaro, D.D. Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films, *Nature materials*, 15 (2015) 304.

[156] D.-Y. Kim, B.N. Joshi, J.-G. Lee, J.-H. Lee, J.S. Lee, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, S. Al-Deyab, J.-C. Tan, S.S. Yoon, Supersonic cold spraying for zeolitic metal–organic framework films, *Chemical Engineering Journal*, 295 (2016) 49-56.

[157] J. Liu, C. Wöll, Surface-supported metal–organic framework thin films: fabrication methods, applications, and challenges, *Chem. Soc. Rev.*, 46 (2017) 5730-5770.

[158] E. Ahvenniemi, M. Karpinen, In situ atomic/molecular layer-by-layer deposition of inorganic–organic coordination network thin films from gaseous precursors, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 6260-6265.

[159] I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. Van Gorp, W. Vanderlinden, S. De Feyter, P. Falcaro, D. De Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films, *Nature materials*, 15 (2016) 304-310.

[160] R. Makiura, O. Konovalov, Interfacial growth of large-area single-layer metal-organic framework nanosheets, *Scientific reports*, 3 (2013) 1-8.

[161] A. Betard, R.A. Fischer, Metal–organic framework thin films: from fundamentals to applications, *Chemical reviews*, 112 (2012) 1055-1083.

[162] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for

supercritical gases, *Angewandte Chemie*, 115 (2003) 444-447.

[163] H. Guo, G. Zhu, I.J. Hewitt, S. Qiu, "Twin copper source" growth of metal-organic framework membrane: Cu<sub>3</sub> (BTC) 2 with high permeability and selectivity for recycling H<sub>2</sub>, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 1646-1647.

[164] D. Zacher, A. Baunemann, S. Hermes, R.A. Fischer, Deposition of microcrystalline [Cu<sub>3</sub> (btc) 2] and [Zn<sub>2</sub> (bdc) 2 (dabco)] at alumina and silica surfaces modified with patterned self assembled organic monolayers: evidence of surface selective and oriented growth, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 2785-2792.

[165] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R.A. Fischer, Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF<sub>3</sub>-terminated self-assembled monolayers on Au (111), *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 13744-13745.

[166] J.L. Zhuang, D. Ceglarek, S. Pethuraj, A. Terfort, Rapid room-temperature synthesis of metal-organic framework HKUST-1 crystals in bulk and as oriented and patterned thin films, *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 1442-1447.

[167] R. Ameloot, E. Gobechiya, H. Uji-i, J.A. Martens, J. Hofkens, L. Alaerts, B.F. Sels, D.E. De Vos, Direct patterning of oriented metal-organic framework crystals via control over crystallization kinetics in clear precursor solutions, *Advanced materials*, 22 (2010) 2685-2688.

[168] A.F. Bushell, M.P. Atfield, C.R. Mason, P.M. Budd, Y. Yampolskii, L. Starannikova, A. Rebrov, F. Bazzarelli, P. Bernardo, J.C. Jansen, Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8, *Journal of Membrane Science*, 427 (2013) 48-62.

[169] A. Schoedel, C. Scherb, T. Bein, Oriented Nanoscale Films of Metal-Organic Frameworks By Room-Temperature Gel-Layer Synthesis, *Angewandte Chemie*, 122 (2010) 7383-7386.

[170] O. Yaghi, H. Li, T.L. Groy, A Molecular Railroad with Large Pores: Synthesis and Structure of Ni (4, 4'-bpy) 2.5 (H<sub>2</sub>O) 2 (ClO<sub>4</sub>) 2⊖ 1.5 (4, 4'-bpy)⊖ 2H<sub>2</sub>O, *Inorganic chemistry*, 36 (1997) 4292-4293.

[171] R. Ranjan, M. Tsapatsis, Microporous metal organic framework membrane on porous support using the seeded growth method, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 4920-4924.

[172] P. Falcaro, A.J. Hill, K.M. Nairn, J. Jasieniak, J.I. Mardel, T.J. Bastow, S.C. Mayo, M. Gimona, D. Gomez, H.J. Whitfield, A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals, *Nature communications*, 2 (2011) 1-8.

[173] K. Yusenko, M. Meilikhov, D. Zacher, F. Wieland, C. Sternemann, X. Stammer, T. Ladnorg, C. Wöll, R.A. Fischer, Step-by-step growth of highly oriented and continuous seeding layers of [Cu<sub>2</sub> (ndc) 2 (dabco)] on bare oxide and nitride substrates, *CrystEngComm*, 12 (2010) 2086-2090.

[174] R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove, M.B. Roefsaers, B.F. Sels, D.E. De Vos, Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability, *Nature chemistry*, 3 (2011) 382-387.

[175] M. Shan, X. Liu, X. Wang, I. Yarulina, B. Seoane, F. Kapteijn, J. Gascon, Facile manufacture of porous organic framework membranes for precombustion CO<sub>2</sub> capture, *Science advances*, 4 (2018) eaau1698.

[176] H. Lu, S. Zhu, Interfacial Synthesis of Free-Standing Metal-Organic Framework Membranes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013 (2013) 1294-1300.

[177] K. Otsubo, H. Kitagawa, Metal-organic framework thin films with well-controlled growth directions confirmed by x-ray study, *APL Materials*, 2 (2014) 124105.

[178] Y. Zhao, N. Kornienko, Z. Liu, C. Zhu, S. Asahina, T.-R. Kuo, W. Bao, C. Xie, A. Hexemer, O. Terasaki, Mesoscopic constructs of ordered and oriented metal-organic frameworks on plasmonic silver nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 2199-2202.

[179] U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, M. Schubert, H. Wessel, J. Huff, M. Guzmán, Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material, in, *Google Patents*, 2011.

[180] I. Hod, W. Bury, D.M. Karlin, P. Deria, C.W. Kung, M.J. Katz, M. So, B. Klahr, D. Jin, Y.W. Chung, Directed growth of electroactive

metal-organic framework thin films using electrophoretic deposition, *Advanced Materials*, 26 (2014) 6295-6300.

[181] M. Li, M. Dincă, Selective formation of biphasic thin films of metal-organic frameworks by potential-controlled cathodic electrodeposition, *Chemical science*, 5 (2014) 107-111.

[182] S.M. George, Atomic layer deposition: an overview, *Chemical reviews*, 110 (2010) 111-131.

[183] L.E. Scriven, Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating, *MRS Proceedings*, 121 (2011) 717.

[184] M. Ma, R.M. Hill, J.L. Lowery, S.V. Fridrikh, G.C. Rutledge, Electrospun poly (styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21 (2005) 5549-5554.

[185] J. Phair, S. Badwal, Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation, *Science and technology of advanced materials*, 7 (2006) 792.

[186] L. Zhang, P. Cui, H. Yang, J. Chen, F. Xiao, Y. Guo, Y. Liu, W. Zhang, F. Huo, B. Liu, Metal-organic frameworks as promising photosensitizers for photoelectrochemical water splitting, *Advanced Science*, 3 (2016) 1500243.

[187] J. Liu, W. Zhou, J. Liu, I. Howard, G. Kilbarda, S. Schlabach, D. Coupry, M. Addicoat, S. Yoneda, Y. Tsutsui, Photoinduced Charge-Carrier Generation in Epitaxial MOF Thin Films: High Efficiency as a Result of an Indirect Electronic Band Gap?, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 7441-7445.

[188] A.V. Vinogradov, H. Zaake-Hertling, E. Hey-Hawkins, A.V. Agafonov, G. Seisenbaeva, V. Kessler, V.V. Vinogradov, The first depleted heterojunction TiO<sub>2</sub>-MOF-based solar cell, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 10210-10213.

[189] H.A. Lopez, A. Dhakshinamoorthy, B. Ferrer, P. Atienzar, M. Alvaro, H. Garcia, Photochemical response of commercial MOFs: Al<sub>2</sub> (BDC)<sub>3</sub> and its use as active material in photovoltaic devices, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 22200-22206.

[190] M. Oldenburg, A. Turshatov, D. Busko, S. Wollgarten, M. Adams, N. Baroni, A. Welle, E. Redel, C. Wöll, B.S. Richards, Photon

upconversion at crystalline organic-organic heterojunctions, *Advanced materials*, 28 (2016) 8477-8482.

[191] J. Liu, W. Zhou, J. Liu, Y. Fujimori, T. Higashino, H. Imahori, X. Jiang, J. Zhao, T. Sakurai, Y. Hattori, A new class of epitaxial porphyrin metal-organic framework thin films with extremely high photocarrier generation efficiency: promising materials for all-solid-state solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 12739-12747.

[192] N. Kornienko, Y. Zhao, C.S. Kley, C. Zhu, D. Kim, S. Lin, C.J. Chang, O.M. Yaghi, P. Yang, Metal-organic frameworks for electrocatalytic reduction of carbon dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 14129-14135.

[193] S. Wang, J. Lin, X. Wang, Semiconductor-redox catalysis promoted by metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> reduction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 14656-14660.

[194] V. Stavila, C. Schneider, C. Mowry, T.R. Zeitler, J.A. Greathouse, A.L. Robinson, J.M. Denning, J. Volponi, K. Leong, W. Quan, Thin film growth of nbo MOFs and their integration with electroacoustic devices, *Adv. Funct. Mater.*, 26 (2016) 1699-1707.

[195] Z. Wang, D. Nminibapiel, P. Shrestha, J. Liu, W. Guo, P.G. Weidler, H. Baumgart, C. Wöll, E. Redel, Resistive switching nanodevices based on metal-organic frameworks, *ChemNanoMat*, 2 (2016) 67-73.

[196] S.M. Yoon, S.C. Warren, B.A. Grzybowski, Storage of electrical information in metal-organic-framework memristors, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 4437-4441.

[197] G. Wu, J. Huang, Y. Zang, J. He, G. Xu, Porous field-effect transistors based on a semiconductive metal-organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (2017) 1360-1363.

[198] W.-J. Li, J. Liu, Z.-H. Sun, T.-F. Liu, J. Lü, S.-Y. Gao, C. He, R. Cao, J.-H. Luo, Integration of metal-organic frameworks into an electrochemical dielectric thin film for electronic applications, *Nature communications*, 7 (2016) 1-8.

[199] K.J. Erickson, F. Léonard, V. Stavila, M.E. Foster, C.D. Spataru, R.E. Jones, B.M. Foley, P.E. Hopkins, M.D. Allendorf, A.A. Talin, Thin film

thermoelectric metal–organic framework with high Seebeck coefficient and low thermal conductivity, *Advanced Materials*, 27 (2015) 3453-3459.

[200] V. Stavila, J. Volponi, A.M. Katzenmeyer, M.C. Dixon, M.D. Allendorf, Kinetics and mechanism of metal–organic framework thin film growth: systematic investigation of HKUST-1 deposition on QCM electrodes, *Chemical science*, 3 (2012) 1531-1540.

[201] D. Sheberla, J.C. Bachman, J.S. Elias, C.-J. Sun, Y. Shao-Horn, M. Dincă, Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance, *Nature materials*, 16 (2017) 220-224.

[202] K.M. Choi, H.M. Jeong, J.H. Park, Y.-B. Zhang, J.K. Kang, O.M. Yaghi, Supercapacitors of nanocrystalline metal–organic frameworks, *ACS nano*, 8 (2014) 7451-7457.

[203] F.-S. Ke, Y.-S. Wu, H. Deng, Metal-organic frameworks for lithium ion batteries and supercapacitors, *Journal of Solid State Chemistry*, 223 (2015) 109-121.

[204] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi, B. Wang, Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors, *Coordination Chemistry Reviews*, 307 (2016) 361-381.

[205] B. Li, J. Liu, Z. Nie, W. Wang, D. Reed, J. Liu, P. McGrail, V. Sprenkle, Metal–organic frameworks as highly active electrocatalysts for high-energy density, aqueous zinc-polyiodide redox flow batteries, *Nano Lett*, 16 (2016) 4335-4340.

[206] M.L. Aubrey, J.R. Long, A dual– ion battery cathode via oxidative insertion of anions in a metal–organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 13594-13602.

[207] Y. Jiao, J. Pei, C. Yan, D. Chen, Y. Hu, G. Chen, Layered nickel metal–organic framework for high performance alkaline battery-supercapacitor hybrid devices, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 13344-13351.

[208] B.R. Eggins, *Chemical Sensors and Biosensors*, Wiley, 2008.

[209] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, Chemical sensors: definitions and classification, *Pure and applied chemistry*, 63 (1991) 1247-1250.

[210] A. Venkatasubramanian, M. Navaei, K.R. Bagnall, K.C. McCarley, S. Nair, P.J. Hesketh, Gas Adsorption characteristics of metal–

organic frameworks via quartz crystal microbalance techniques, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 15313-15321.

[211] G. Korotcenkov, Materials for Piezoelectric-Based Gas Sensors, in: *Handbook of Gas Sensor Materials*, Springer, 2013, pp. 307-328.

[212] T. Thundat, R.J. Warmack, G. Chen, D. Allison, Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers, *Applied physics letters*, 64 (1994) 2894-2896.

[213] R. Berger, C. Gerber, H. Lang, J. Gimzewski, Micromechanics: a toolbox for femtoscale science: "Towards a laboratory on a tip", *Microelectronic Engineering*, 35 (1997) 373-379.

[214] H. Lang, M. Hegner, E. Meyer, C. Gerber, Nanomechanics from atomic resolution to molecular recognition based on atomic force microscopy technology, *Nanotechnology*, 13 (2002) R29.

[215] A. Boisen, S. Dohn, S.S. Keller, S. Schmid, M. Tenje, Cantilever-like micromechanical sensors, *Reports on Progress in Physics*, 74 (2011) 036101.

[216] G. Wu, R.H. Datar, K.M. Hansen, T. Thundat, R.J. Cote, A. Majumdar, Bioassay of prostate-specific antigen (PSA) using microcantilevers, *Nature biotechnology*, 19 (2001) 856.

[217] S. Timoshenko, Analysis of Bi-Metal Thermostats, *J. Opt. Soc. Am.*, 11 (1925) 233-255.

[218] K. Ekinici, X. Huang, M. Roukes, Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection, *Applied physics letters*, 84 (2004) 4469-4471.

[219] L. Li, X. Jiao, D. Chen, B.V. Lotsch, C. Li, Facile Fabrication of Ultrathin Metal–Organic Framework-Coated Monolayer Colloidal Crystals for Highly Efficient Vapor Sensing, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 7601-7609.

[220] L.E. Kreno, J.T. Hupp, R.P. Van Duyne, Metal– organic framework thin film for enhanced localized surface plasmon resonance gas sensing, *Analytical chemistry*, 82 (2010) 8042-8046.

[221] S. Liu, Z. Xiang, Z. Hu, X. Zheng, D. Cao, Zeolitic imidazolate framework-8 as a luminescent material for the sensing of metal

- ions and small molecules, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 6649-6653.
- [222] S. Liu, L. Wang, J. Tian, Y. Luo, G. Chang, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X. Sun, Application of zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles for the fluorescence-enhanced detection of nucleic acids, *ChemPlusChem*, 77 (2012) 23-26.
- [223] S. Eslava, L. Zhang, S. Esconjauregui, J. Yang, K. Vanstreels, M.R. Baklanov, E. Saiz, Metal-organic framework ZIF-8 films as low- $\kappa$  dielectrics in microelectronics, *Chemistry of Materials*, 25 (2012) 27-33.
- [224] J. Liu, F. Sun, F. Zhang, Z. Wang, R. Zhang, C. Wang, S. Qiu, In situ growth of continuous thin metal-organic framework film for capacitive humidity sensing, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3775-3778.
- [225] G. Sauerbrey, Use of quartz crystal units for weighing thin films and microweighing, *Magazine for Physics*, 155 (1959) 206-222.
- [226] E. Biemmi, A. Darga, N. Stock, T. Bein, Direct growth of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  thin films on modified QCM-gold electrodes – Water sorption isotherms, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114 (2008) 380-386.
- [227] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B.F. Sels, D.E. De Vos, Patterned Growth of Metal-Organic Framework Coatings by Electrochemical Synthesis, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 2580-2582.
- [228] K. Scott, *Handbook of industrial membranes*, Elsevier, 1995.
- [229] J. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [230] A. Hernández, *Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa*, Editum, 1990.
- [231] H.B. Tanh Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation, *Dalton transactions*, 41 (2012) 14003-14027.
- [232] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Wiley, 2012.
- [233] A. Navajas, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, Study on the reproducibility of mordenite tubular membranes used in the dehydration of ethanol, *Journal of membrane science*, 299 (2007) 166-173.
- [234] N.A. Bhore, R.M. Gould, S.M. Jacob, P.O. Staffeld, D. McNally, P.H. Smiley, C.R. Wildemuth, New membrane process debottlenecks solvent dewaxing unit, *Oil & gas journal*, 97 (1999) 67-72.
- [235] S. Miachon, E. Landrion, M. Aouine, Y. Sun, I. Kumakiri, Y. Li, O.P. Prokopová, N. Guilhaume, A. Giroir-Fendler, H. Mozzanega, Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Preparation and morphological characterisation, *Journal of membrane science*, 281 (2006) 228-238.
- [236] W. Li, Y. Zhang, Q. Li, G. Zhang, Metal-organic framework composite membranes: Synthesis and separation applications, *Chemical Engineering Science*, 135 (2015) 232-257.
- [237] Y. Hu, X. Dong, J. Nan, W. Jin, X. Ren, N. Xu, Y.M. Lee, Metal-organic framework membranes fabricated via reactive seeding, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 737-739.
- [238] A. Teixeira, J. Santos, J. Crespo, Solvent resistant nanofiltration for production of steryl esters enriched extracts, *Separation and purification technology*, 135 (2014) 243-251.
- [239] D. Peshev, L. Peeva, G. Peev, I. Baptista, A. Boam, Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), *Chemical engineering research and design*, 89 (2011) 318-327.
- [240] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chemical reviews*, 114 (2014) 10735-10806.
- [241] G. Szekely, M.F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J.F. Kim, A.G. Livingston, Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: from fabrication to application, *Green Chemistry*, 16 (2014) 4440-4473.
- [242] S. Sourirajan, Separation of hydrocarbon liquids by flow under pressure through porous membranes, in, NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA OTTAWA (ONTARIO) DIV OF APPLIED CHEMISTRY, 1964.
- [243] S. Loeb, Desalination research in California, *Science*, 147 (1965) 1241-1242.
- [244] B.A. Farnand, F. Talbot, T. Matsuura, S. Sourirajan, Reverse osmosis separations of some organic and inorganic solutes in methanol solutions using cellulose acetate membranes, *Industrial & Engineering*



Chemistry Process Design and Development, 22 (1983) 179-187.

[245] L.S. White, Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes, *Journal of Membrane Science*, 286 (2006) 26-35.

[246] Y.S. Toh, X. Loh, K. Li, A. Bismarck, A. Livingston, In search of a standard method for the characterisation of organic solvent nanofiltration membranes, *Journal of membrane science*, 291 (2007) 120-125.

[247] J. Cadotte, R. Petersen, Thin-film composite reverse-osmosis membranes, origin, development, and recent advances [Water purification], in: ACS symposium series (USA), American Chemical Society, 1981.

[248] P. Vandezande, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 365-405.

[249] T.-S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in polymer science*, 32 (2007) 483-507.

[250] B.-H. Jeong, E.M.V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A.K. Ghosh, A. Jawor, Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 294 (2007) 1-7.

[251] W.J. Lau, S. Gray, T. Matsuura, D. Emadzadeh, J. Paul Chen, A.F. Ismail, A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches, *Water research*, 80 (2015) 306-324.

[252] S. Dutczak, F. Cuperus, M. Wessling, D. Stamatialis, New crosslinking method of polyamide-imide membranes for potential application in harsh polar aprotic solvents, *Separation and purification technology*, 102 (2013) 142-146.

[253] M.F.J. Solomon, Y. Bhole, A.G. Livingston, High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)-Interfacial polymerization with solvent activation, *Journal of Membrane Science*, 423 (2012) 371-382.

[254] X. Cao, X. Wu, T. Wu, K. Jin, B.K. Hur, Concentration of 6-aminopenicillanic acid from

penicillin bioconversion solution and its mother liquor by nanofiltration membrane, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 6 (2001) 200-204.

[255] E.M. Tsui, M. Cheryan, Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn, *Journal of Food Engineering*, 83 (2007) 590-595.

[256] J.P. Sheth, Y. Qin, K.K. Sirkar, B.C. Baltzis, Nanofiltration-based diafiltration process for solvent exchange in pharmaceutical manufacturing, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003) 251-261.

[257] J. Geens, B. De Witte, B. Van der Bruggen, Removal of API's (active pharmaceutical ingredients) from organic solvents by nanofiltration, *Separation Science and Technology*, 42 (2007) 2435-2449.

[258] G. Székely, M. Gil, B. Sellergren, W. Heggie, F.C. Ferreira, Environmental and economic analysis for selection and engineering sustainable API degenotoxification processes, *Green chemistry*, 15 (2013) 210-225.

[259] S. So, L.G. Peeva, E.W. Tate, R.J. Leatherbarrow, A.G. Livingston, Organic solvent nanofiltration: a new paradigm in peptide synthesis, *Organic Process Research & Development*, 14 (2010) 1313-1325.

[260] P. Wijkens, J.T. Jastrzebski, P.A. van der Schaaf, R. Kolly, A. Hafner, G. van Koten, Synthesis of periphery-functionalized dendritic molecules using polyolithiated dendrimers as starting material, *Organic letters*, 2 (2000) 1621-1624.

[261] S. Ferguson, F. Ortner, J. Quon, L. Peeva, A. Livingston, B.L. Trout, A.S. Myerson, Use of continuous MSMRP crystallization with integrated nanofiltration membrane recycle for enhanced yield and purity in API crystallization, *Crystal growth & design*, 14 (2014) 617-627.

[262] J. Campbell, L.G. Peeva, A.G. Livingston, Controlling crystallization via organic solvent nanofiltration: the influence of flux on Griseofulvin crystallization, *Crystal growth & design*, 14 (2014) 2192-2200.

[263] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *American Journal of Pharmacy* (1835-1907), (1866) 510.

- [264] G. Van Amerongen, Influence of structure of elastomers on their permeability to gases, *Journal of polymer science*, 5 (1950) 307-332.
- [265] S. Stern, Industrial applications of membrane processes: The separation of gas mixtures, in: *Proceedings of the symposium southern Research Institute, Brimingham*, 1966.
- [266] P. Meares, The diffusion of gases through polyvinyl acetate<sup>1</sup>, *Journal of the American Chemical Society*, 76 (1954) 3415-3422.
- [267] D.F. Sanders, Z.P. Smith, R. Guo, L.M. Robeson, J.E. McGrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polymer*, 54 (2013) 4729-4761.
- [268] S. Kulprathipanja, Mixed matrix membrane development, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 984 (2003) 361-369.
- [269] B.D. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 32 (1999) 375-380.
- [270] L. Hao, J. Zuo, T.S. Chung, Formation of defect-free polyetherimide/PIM-1 hollow fiber membranes for gas separation, *AIChE Journal*, 60 (2014) 3848-3858.
- [271] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of membrane science*, 62 (1991) 165-185.
- [272] L.M. Robeson, The upper bound revisited, *Journal of membrane science*, 320 (2008) 390-400.
- [273] Y. Xiao, Y. Dai, T.-S. Chung, M.D. Guiver, Effects of brominating Matrimid polyimide on the physical and gas transport properties of derived carbon membranes, *Macromolecules*, 38 (2005) 10042-10049.
- [274] K. Hunger, N. Schmeling, H.B. Jeazet, C. Janiak, C. Staudt, K. Kleinermanns, Investigation of cross-linked and additive containing polymer materials for membranes with improved performance in pervaporation and gas separation, *Membranes*, 2 (2012) 727-763.
- [275] P. Bernardo, G. Clarizia, 30 years of membrane technology for gas separation, *CHEMICAL ENGINEERING*, 32 (2013) 1999-2004.
- [276] P.M. Budd, N.B. McKeown, Highly permeable polymers for gas separation membranes, *Polymer Chemistry*, 1 (2010) 63-68.
- [277] Y. Yampolskii, Polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 45 (2012) 3298-3311.
- [278] T.A. Saleh, V.K. Gupta, *Nanomaterial and polymer membranes: synthesis, characterization, and applications*, Elsevier, 2016.
- [279] M.S. Suleman, K.K. Lau, Y.F. Yeong, Plasticization and swelling in polymeric membranes in CO<sub>2</sub> removal from natural gas, *Chemical Engineering & Technology*, 39 (2016) 1604-1616.
- [280] W. Koros, M. Coleman, D. Walker, Controlled permeability polymer membranes, *Annual Review of Materials Science*, 22 (1992) 47-89.
- [281] R. Guo, J. McGrath, Aromatic polyethers, polyetherketones, polysulfides, and polysulfones, (2012).
- [282] L.S. White, Transport properties of a polyimide solvent resistant nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 205 (2002) 191-202.
- [283] I. Farr, T. Glass, Q. Ji, J. McGrath, Synthesis and characterization of diaminophenylindane based polyimides via ester-acid solution imidization, *High Performance Polymers*, 9 (1997) 345-352.
- [284] T.-S. Chung, S.S. Chan, R. Wang, Z. Lu, C. He, Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60 mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003) 91-99.
- [285] A. Bos, I. Pünt, M. Wessling, H. Strathmann, Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO<sub>2</sub>/CO<sub>4</sub> separations, *Separation and purification technology*, 14 (1998) 27-39.
- [286] A. Bos, I. Pünt, M. Wessling, H. Strathmann, CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers, *Journal of Membrane Science*, 155 (1999) 67-78.
- [287] V. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas transport properties of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (2000) 2051-2062.

- [288] A. Car, W. Yave, K.-V. Peinemann, C. Stropnik, Tailoring polymeric membrane based on segmented block copolymers for CO<sub>2</sub> separation, *Membrane Gas Separation*, John Wiley & Sons, Ltd, (2010) 227-253.
- [289] I. Khalilnejad, H. Sanaeepur, A. Kargari, Preparation of Poly(ether-6-block amide)/PVC Thin Film Composite Membrane for CO<sub>2</sub> Separation: Effect of Top Layer Thickness and Operating Parameters, *Journal of Membrane Science and Research*, 1 (2015) 124-129.
- [290] B. Seoane, J. Coronas, I. Gascon, M.E. Benavides, O. Karvan, J. Caro, F. Kapteijn, J. Gascon, Metal–organic framework based mixed matrix membranes: a solution for highly efficient CO<sub>2</sub> capture?, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 2421-2454.
- [291] N. Rangnekar, N. Mittal, B. Elyassi, J. Caro, M. Tsapatsis, Zeolite membranes—a review and comparison with MOFs, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 7128-7154.
- [292] M. Pera-Titus, Porous inorganic membranes for CO<sub>2</sub> capture: present and prospects, *Chemical reviews*, 114 (2013) 1413-1492.
- [293] A.F. Ismail, L. David, A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *Journal of membrane science*, 193 (2001) 1-18.
- [294] B. Zornoza, B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Téllez, J. Coronas, Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes, *ChemPhysChem*, 12 (2011) 2781-2785.
- [295] R. Mahajan, W.J. Koros, Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1, *Polymer Engineering & Science*, 42 (2002) 1420-1431.
- [296] B. Seoane, V. Sebastián, C. Téllez, J. Coronas, Crystallization in THF: the possibility of one-pot synthesis of mixed matrix membranes containing MOF MIL-68 (Al), *CrystEngComm*, 15 (2013) 9483-9490.
- [297] M. Aroon, A. Ismail, T. Matsuura, M. Montazer-Rahmati, Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review, *Separation and purification technology*, 75 (2010) 229-242.
- [298] Y. Zhang, I.H. Musselman, J.P. Ferraris, K.J. Balkus Jr, Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu–BPY–HFS, *Journal of Membrane Science*, 313 (2008) 170-181.
- [299] D. Li, H.Y. Zhu, K.R. Ratinac, S.P. Ringer, H. Wang, Synthesis and characterization of sodalite–polyimide nanocomposite membranes, *Microporous and mesoporous materials*, 126 (2009) 14-19.
- [300] J. Johnson, W.J. Koros, Utilization of nanoplatelets in organic–inorganic hybrid separation materials: separation advantages and formation challenges, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40 (2009) 268-275.
- [301] Y. Lin, C. Kong, L. Chen, Direct synthesis of amine-functionalized MIL-101 (Cr) nanoparticles and application for CO<sub>2</sub> capture, *RSC Advances*, 2 (2012) 6417-6419.
- [302] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, A. Hori, M. Takata, S. Kitagawa, Effect of functional groups in MIL-101 on water sorption behavior, *Microporous and Mesoporous Materials*, 157 (2012) 89-93.
- [303] T.T. Moore, W.J. Koros, Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes, *Journal of Molecular Structure*, 739 (2005) 87-98.
- [304] D.Q. Vu, W.J. Koros, S.J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003) 311-334.
- [305] S. Shu, S. Husain, W.J. Koros, A general strategy for adhesion enhancement in polymeric composites by formation of nanostructured particle surfaces, *The journal of physical chemistry C*, 111 (2007) 652-657.
- [306] G. Clarizia, C. Algieri, A. Regina, E. Drioli, Zeolite-based composite PEEK-WC membranes: gas transport and surface properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008) 67-74.
- [307] A. Knebel, B. Geppert, K. Volgmann, D. Kolokolov, A. Stepanov, J. Twiefel, P. Heitjans, D. Volkmer, J. Caro, Defibrillation of soft porous metal-organic frameworks with electric fields, *Science*, 358 (2017) 347-351.
- [308] C.H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C.m. Sanchez, L. D'arras, C. Sassoeye, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal–organic framework through ligand functionalization, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 10942-10945.

- [309] C.R. Wade, M. Dincă, Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO<sub>2</sub> adsorption of the isostructural series of metal-organic frameworks M<sub>3</sub> (BTC)<sub>2</sub> (M= Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru), (2012).
- [310] C.H. Hendon, A.J. Rieth, M.D. Korzynski, M. Dinca, Grand challenges and future opportunities for metal-organic frameworks, *ACS central science*, 3 (2017) 554-563.
- [311] A. Knebel, B. Geppert, K. Volgmann, D.I. Kolokolov, A.G. Stepanov, J. Twiefel, P. Heitjans, D. Volkmer, J. Caro, Defibrillation of soft porous metal-organic frameworks with electric fields, *Science*, 358 (2017) 347-351.
- [312] R.W. Spillman, Economics of gas separation membranes, *Chemical engineering progress*, 85 (1989) 41-62.
- [313] S. Dutta, A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 1148-1156.
- [314] P. Sinha, A. Pandey, An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7460-7478.
- [315] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Progress in energy and combustion science*, 36 (2010) 307-326.
- [316] R.W. Baker, Membranes for vapor/gas separation, *Membrane technology and Research inc*, (2006) 1-25.
- [317] N. Abatzoglou, S. Boivin, A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (2009) 42-71.
- [318] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Chmielewski, Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007) 698-702.
- [319] Y. Yampolskii, B. Freeman, *Membrane gas separation*, John Wiley and Sons, 2010.
- [320] E. Favre, Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: can gas permeation membranes compete with absorption?, *Journal of Membrane Science*, 294 (2007) 50-59.
- [321] J.D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R.D. Srivastava, Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International journal of greenhouse gas control*, 2 (2008) 9-20.
- [322] M. Rezakazemi, A.E. Amooghin, M.M. Montazer-Rahmati, A.F. Ismail, T. Matsuura, State-of-the-art membrane based CO<sub>2</sub> separation using mixed matrix membranes (MMMs): an overview on current status and future directions, *Progress in Polymer Science*, 39 (2014) 817-861.
- [323] W.J. Koros, R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, *Journal of Membrane Science*, 175 (2000) 181-196.
- [324] A. Jamil, O.P. Ching, A.B. Shariff, Current status and future prospect of polymer-layered silicate mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *Chemical Engineering & Technology*, 39 (2016) 1393-1405.
- [325] Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, R. Wang, Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12 (2013) 84-107.
- [326] G. Dong, H. Li, V. Chen, Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4610-4630.
- [327] V. Jabbari, J. Veleta, M. Zarei-Chaleshtori, J. Gardea-Torresdey, D. Villagrán, Green synthesis of magnetic MOF@ GO and MOF@ CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants, *Chemical Engineering Journal*, 304 (2016) 774-783.
- [328] J. Yu, L.-H. Xie, J.-R. Li, Y. Ma, J.M. Seminario, P.B. Balbuena, CO<sub>2</sub> capture and separations using MOFs: computational and experimental studies, *Chemical reviews*, 117 (2017) 9674-9754.
- [329] Z. Hu, B.J. Deibert, J. Li, Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5815-5840.
- [330] A. Chidambaram, K.C. Stylianou, Electronic metal-organic framework sensors, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5 (2018) 979-998.
- [331] S. Frunza, A. Schönhals, L. Frunza, P. Ganea, H. Kosslick, J.r. Harloff, A. Schulz, Molecular relaxation processes in a MOF-5 structure revealed by broadband dielectric spectroscopy: Signature of phenylene ring

fluctuations, *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 (2010) 12840-12846.

[332] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory*, CRC press, 2018.

[333] L. Sun, M.G. Campbell, M. Dincă, Electrically conductive porous metal–organic frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 3566-3579.

[334] F.H. Aragón, P.E.N. de Souza, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, D. Gouvêa, Spin-glass-like behavior of uncompensated surface spins in NiO nanoparticulated powder, *Physica B: Condensed Matter*, 407 (2012) 2601-2605.

[335] C.-W. Tsai, E.H. Langner, The effect of synthesis temperature on the particle size of nano-ZIF-8, *Microporous and Mesoporous Materials*, 221 (2016) 8-13.

[336] M.J.C. Ordóñez, K.J. Balkus Jr, J.P. Ferraris, I.H. Musselman, Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361 (2010) 28-37.

[337] W. Sun, X. Zhai, L. Zhao, Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 nanocrystals with well-controllable size distribution through reverse microemulsions, *Chemical Engineering Journal*, 289 (2016) 59-64.

[338] C. Avci, J. Ariñez-Soriano, A. Carné-Sánchez, V. Guillermin, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspoch, Post-Synthetic Anisotropic Wet-Chemical Etching of Colloidal Sodalite ZIF Crystals, *Angewandte Chemie*, 127 (2015) 14625-14629.

[339] J. Sánchez-Laínez, I. Gracia-Guillén, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, Thin supported MOF based mixed matrix membranes of Pebax® 1657 for biogas upgrade, *New Journal of Chemistry*, 43 (2019) 312-319.

[340] Y. Yang, L. Ge, V. Rudolph, Z. Zhu, In situ synthesis of zeolitic imidazolate frameworks/carbon nanotube composites with enhanced CO<sub>2</sub> adsorption, *Dalton transactions*, 43 (2014) 7028-7036.

[341] Q. Song, S. Nataraj, M.V. Roussanova, J.C. Tan, D.J. Hughes, W. Li, P. Bourgoin, M.A. Alam, A.K. Cheetham, S.A. Al-Muhtaseb, Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 8359-8369.

[342] J. Yoo, S. Lee, C.K. Lee, C. Kim, T. Fujigaya, H.J. Park, N. Nakashima, J.K. Shim,

Homogeneous decoration of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) with core–shell structures on carbon nanotubes, *RSC Advances*, 4 (2014) 49614-49619.

[343] A.K. Saini, C.M. Carlin, H.H. Patterson, Confirmation of the presence of imine bonds in thermally cured polyimides, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31 (1993) 2751-2758.

[344] F. Cacho-Bailo, B. Seoane, C. Téllez, J. Coronas, ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 464 (2014) 119-126.

[345] S. Sorribas, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, Mixed matrix membranes comprising silica-(ZIF-8) core–shell spheres with ordered meso–microporosity for natural-and bio-gas upgrading, *Journal of membrane science*, 452 (2014) 184-192.

[346] B. Zornoza, S. Irusta, C. Téllez, J. Coronas, Mesoporous silica sphere– polysulfone mixed matrix membranes for gas separation, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25 (2009) 5903-5909.

[347] N. Liédana, A. Galve, C.s. Rubio, C. Téllez, J. Coronas, CAF@ ZIF-8: one-step encapsulation of caffeine in MOF, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 5016-5021.

[348] R. Jin, Z. Bian, J. Li, M. Ding, L. Gao, ZIF-8 crystal coatings on a polyimide substrate and their catalytic behaviours for the Knoevenagel reaction, *Dalton transactions*, 42 (2013) 3936-3940.

[349] G.M. Shi, T. Yang, T.S. Chung, Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols, *Journal of membrane science*, 415 (2012) 577-586.

[350] J.H. Kim, Y.M. Lee, Gas permeation properties of poly (amide-6-b-ethylene oxide)–silica hybrid membranes, *Journal of Membrane Science*, 193 (2001) 209-225.

[351] B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 368 (2011) 100-109.

[352] C.G. Pope, X-ray diffraction and the Bragg equation, *Journal of chemical education*, 74 (1997) 129.

- [353] S.M. Davoodi, M. Sadeghi, M. Naghsh, A. Moheb, Olefin–paraffin separation performance of polyimide Matrimid®/silica nanocomposite membranes, *RSC advances*, 6 (2016) 23746-23759.
- [354] F. Aziz, A. Ismail, Preparation and characterization of cross-linked Matrimid® membranes using para-phenylenediamine for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation, *Separation and purification technology*, 73 (2010) 421-428.
- [355] F. Cacho Bailo, J. Coronas, C. Téllez, Interactive thermal effects on metal–organic framework Polymer composite membranes, in, 2016.
- [356] M.F.A. Wahab, A.F. Ismail, S.J. Shilton, Studies on gas permeation performance of asymmetric polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes using nanosized fumed silica as fillers, *Separation and purification technology*, 86 (2012) 41-48.
- [357] E. Mansfield, A. Kar, S.A. Hooker, Applications of TGA in quality control of SWCNTs, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396 (2010) 1071-1077.
- [358] J.P.C. Trigueiro, G.G. Silva, R.L. Lavall, C.A. Furtado, S. Oliveira, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, L.O. Ladeira, J.-W. Liu, R.L. Frost, Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2007) 3477-3486.
- [359] Y. Yang, L. Ge, V. Rudolph, Z.H. Zhu, In situ synthesis of zeolitic imidazolate frameworks/carbon nanotube composites with enhanced CO<sub>2</sub> adsorption, *Dalton transactions*, 43 (2014) 7028-7036.
- [360] R. Castro-Munoz, V. Fila, V. Martin-Gil, C. Muller, Enhanced CO<sub>2</sub> permeability in Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for separating binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures, *Separation and purification technology*, 210 (2019) 553-562.
- [361] S. Basu, A. Cano-Odena, I.F. Vankelecom, MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations, *Separation and purification technology*, 81 (2011) 31-40.
- [362] A. Jomekian, B. Bazooyar, R.M. Behbahani, T. Mohammadi, A. Kargari, Ionic liquid-modified Pebax® 1657 membrane filled by ZIF-8 particles for separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, *Journal of Membrane Science*, 524 (2017) 652-662.
- [363] T. Li, Y. Pan, K.-V. Peinemann, Z. Lai, Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers, *Journal of membrane science*, 425 (2013) 235-242.
- [364] H.B. Tanh Jeazet, S. Sorribas, J.M. Román-Marín, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, C. Janiak, Increased selectivity in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation with mixed-matrix membranes of polysulfone and mixed-MOFs MIL-101 (Cr) and ZIF-8, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016 (2016) 4363-4367.
- [365] R.M. Barrer, Diffusion in and through Solids, (1951).
- [366] S. Eslava, L. Zhang, S. Esconjauregui, J. Yang, K. Vanstreels, M.R. Baklanov, E. Saiz, Metal-Organic Framework ZIF-8 Films As Low-κ Dielectrics in Microelectronics, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 27-33.



# Anexo C

## **Glosario de términos**

## C.1 Glosario de Términos

### 6

6FDA dianhídrido 2,2-bis(3,4-carboxifenil)hexafluoropropano

### A

almIm 4-metilimidazol-5-carbaldehído

APTES 3-aminopropil-trietoxi-silano  
APTMS bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano  
as as-synthesized

ATR-FTIR espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia  
total atenuada (attenuated total reflectance Fourier transform  
infrared spectroscopy)

### B

BET Brunauer-Emmett-Teller  
BTC benceno-1,3,5-tricarboxilato  
BTDA benzofenonatetracarboxílico  
BIFs boron imidazolate frameworks  
BEA zeolita bea  
bIM bencimidazolato

### C

CCDC Cambridge Crystallographic Date Centre  
CE contra electrodo  
CFC clorofluorocarbonos  
COV compuesto orgánico volátil  
CHA Chabasita  
CP polímero de coordinación (coordination polymer)  
Cp poro cerrado (closed-pore)  
CREG grupo de investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e  
Ingeniería de Reactores  
CUS centro metálico de coordinación no saturado (coordinatively  
unsaturated metal site) cyamIm 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo  
CVD Chemical vapor deposition, deposición química en fase vapor, técnica de

	deposición de materiales
CNT	Nanotubos de carbono
clogged sieve	tamiz obstruido

## D

DAM	1,3,5-trimetil-2,6-fenilendiamina
DCM	Diclorometano
dcIm	4,5-dicloroimidazol
Di	difusividad
DMF	N,N-dimetilformamida
dmIm	4,5-dimetilimidazol
Dp	Diámetro de poro [m]

## E

EMT	EMC-2
EtOH	Etanol, alcohol etílico
EDX	Energía Dispersiva de Rayos X

## F

FAU	Faujasita, tipología zeolítica, también presente en los MOF
FET	Field-effect transistors
FO	ósmosis directa
FTIR	espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
FIB	Focused Ion Beam ( Haz de iones focalizado)
FTO	Vidrio conductor FTO (Fluorine doped Tin Oxide)
FWHM	(Full Width at Half Maximum) es la anchura a media altura que presenta un determinado pico de emisión.

## G

GPU	Gas Permeation Unit, unidad de permeación. $1[\text{GPU}]=3,35 \cdot 10^{-10} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$
GIS	Gismondita, tipología zeolítica

## H

H2BDC	ácido 1,4-benzenodicarboxílico o tereftálico
HCFC	hidroclorofluorocarbonos
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
hmIm	4(5)-(hidroximetil)imidazolato
hmIm-H	4(5)-(hidroximetil)imidazol
HMPA	Hexametilfosforamida
ht	alta temperatura (high-temperature)
hymIm	H 4-hidroximetil-5-metilimidazol

## I

Im	imidazolato
INA	Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón
intermediate-pore	int poro intermedio
IRMOF	compuesto órgano-metálico isorreticular (isorecticular metal-organic framework)
IP	Polimerización interfacial
ITO	óxido de indio y estaño (Indium Tin Oxide)

## L

LB	Langmuir-Blodgett
LCP	polímero de coordinación laminar (layered coordination polymer)
LMA	Laboratorio de Microscopías Avanzadas (Instituto de Nanociencia de Aragón)
LTDA	Linde Tipo A, tipología zeolítica y también presente en los MOF
LTA	zeolita A
lp	poro grande (large-pore)
LPE	Liquid Phase Epitaxy, síntesis epitaxial MOF
lt	baja temperatura (low-temperature)
IZA	International Zeolite Association

## M

MDI	4,4'-metilen-bisfenilisocianato
MAX-DEWAX	Esta tecnología se implementó comercialmente por primera vez en la refinería de Exxon Mobil en Beaumont, Texas.

MeOH	metanol
(MFI),	ZSM-5
MIL	Materiales del Instituto Lavoisier (Matériaux de l'Institute Lavoisier)
mIm	metil-imidazolato
MINECO	Ministerio de Economía y Competitividad
MMM	membrana de matriz mixta o compuesta híbrida (mixed matrix membrane)
MMOF	Compuesto de estructura órgano-metálica microporoso (microporous metal-organic framework)
MOCs	metal-organic cubes
MOF	compuesto de estructura órgano-metálica (metal-organic framework)
MOR	mordenita
moz	Tipología propia de algunos MOF, como el ZIF-100
MWW	MCM-22
M-PVDF	polifluoruro de vinidileno modificado
MWCNTs	Nanotubos de pared múltiple
MWCO	Molecular weight cut off
MULTI-WALLED	Paredes múltiples

## N

NMR	espectroscopia de resonancia magnética nuclear (nuclear magnetic resonance spectroscopy)
np	poro estrecho (narrow-pore)
NP	Nanopartícula

## O

ONU	Organización de las Naciones Unidas
OSN	Nanofiltración de disolventes orgánicos

## P

P	permeabilidad
PBI	polibencimidazol
PCP	polímero de coordinación poroso (porous coordination polymer)
PDM	método de la caída de presión (pressure drop method)
PDMS	poli(dimetilsiloxano)

Pebax	poli (éter-bloque-amida)
PEI	poliéter imida
PES	poliéter sulfona
PI	poliimida
PSA	adsorción con cambio de presión (pressure swing adsorption)
PSF	Polisulfona
PTMSP	poli(trimetilsililpropino)
PXRD	difracción de rayos X de polvo (powder X-ray diffraction)

## Q

QCM	Microbalanza de cuarzo
Qi	Caudal [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

## R

RO	ósmosis inversa
R	Constante ideal de los gases, que toma el valor $8,314 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
RHO	Tipología zeolítica y también presente en los MOF

## S

S	Área o superficie [ $\text{m}^2$ ]
SAW	Surface acoustic wave (Onda acústica de superficie)
SAM	self-assembled monolayer( monocapa autoensamblado)
SBU	bloque molecular rígido (secondary building unit)
SC-SC	transformación en estado cristalino de monocristal a monocristal single-crystal to single-crystal transformation)
SCXRD	difracción de rayos X de monocristal (single-crystal X-ray diffraction)
SEBS	polystyrene-block-poly(ethylene-ranbutylene)-block-polystyrene
SEM	Microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy)
SET-Plan	European Strategic Energy Technology Plan
Si	Solubidad
single-walled	Pared simple
STEM	Microscopía electrónica de transmisión y barrido
STP	Condiciones normales de presión y temperatura
SRNF	nanofiltración resistente a solventes"
SY	Sunset Yellow



SOD	Sodalita
SURMOF	surface metal-organic framework (marco metal-orgánico de superficie)
SWCNTs	Nanotubos de carbono de pared sencilla

## **T**

TDI	tolueno diisocianato
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy)
TGA	Análisis termogravimétrico (thermogravimetric analysis)
TSA	Adsorción con cambio de temperatura (temperature swing adsorption)
TFC	Thin film composite
TFN	Thin film nanocomposite
TGA	Análisis termogravimétrico
Tg	Temperatura de Transición Vítrea [K]
TUN	TNU-9

## **U**

UNIZAR	Universidad de Zaragoza
UMOFNs	Ultrathin 2D MOF nanosheets

## **V**

vnp	poro muy estrecho (very-narrow-pore)
V	Volumen [m <sup>3</sup> ]

## **W**

WE	Electrodo de trabajo
----	----------------------

## **X**

XRD	X-Ray Diffraction, difracción de rayos X
-----	--

## **Z**

ZIF	zeolitic imidazolate framework
ZMOF	zeolite-like SO